

---

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

**Vliv uhlíkových nanotub na mechanické  
vlastnosti filmů připravených z xantogenátu  
celulózy**

**The effect of carbon nanotubes on the mechanical  
properties of films prepared from cellulose  
xanthate**

**Bakalářská práce**

Autor:	<b>Monika Řebíčková</b>
Vedoucí práce:	Ing. Daniela Lubasová, Ph.D.
Konzultant:	Doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

**V Liberci 17. 5. 2013**

## **Prohlášení**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

## **Poděkování**

Ráda bych vyjádřila poděkování Ing. Daniele Lubasové, Ph.D. za její rady. Velice bych chtěla poděkovat Doc. Ing. Lence Martinové, CSc. za její cenné rady, vstřícnost a pomoc při řešení problémů. Poděkování také patří firmě Glanzstoff Bohemia s. r. o., která dodala většinu potřebného materiálu a umožnila pracovat v jejich chemické laboratoři. Nesmím zapomenout poděkovat pracovnícím v laboratoři Biomedicínských aplikací, které mi umožnily v jejich laboratoři pracovat. Nakonec bych ráda poděkovala Ing. Ondřejovi Novákovi, Ph.D. za pomoc při práci na dynamometrech.

## Abstrakt

Uhlíkové nanotrubice mají vynikající mechanické, elektrické a magnetické vlastnosti, což z nich dělá velmi zajímavý prostředek pro zlepšení polymerních kompozitů. Práce je zaměřená na využití mechanických vlastností vícevrstevných uhlíkových nanotubic (MWNT) pro zlepšení pevnosti filmů připravených z roztoku xantogenátu celulózy. Práce definuje přípravu filmů a jejich následné testování na dynamometru.

Vzhledem k tomu, že nanotrubice obvykle tvoří stabilizované shluky kvůli Van der Waalsovým interakcím, je velmi obtížný jejich rozptýl v polymerní matrici. Existuje několik metod pro rozptýlení nanotubic v polymerní matrici, jako je například mechanická dispergace a ultrazvuková dispergace. Oběma metodami se práce zabývá. Pro zlepšení dispergace byly též zkoušeny tři různé povrchově aktivní látky (Lutensol FSA 10, Emulan EL a Sokalan HP 22 G).

V poslední části se práce zabývá postupným zkoušením filmů s obsahem 1 hm. %, 2 hm. % a 3 hm. % vzorku MWNT-OH k obsahu celulózy v roztoku xantogenátu celulózy a 1 hm. %, 2 hm. % a 3 hm. % disperze DW 55 MC k obsahu celulózy. Nakonec jsou výsledky srovnány a diskutovány.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubice, xantogenát celulózy, filmy, viskózní vlákna, pneumatikový kord

## **Abstract**

Carbon nanotubes have excellent mechanical, electrical and magnetic properties, which makes them an ideal means for the improvement of polymer composites. The bachelor thesis is focused on the application of mechanical properties of multiwall carbon nanotubes (MWNT) for the improvement of the strength of films prepared from the solution of cellulose xanthate. The work defines the preparation of films and their subsequent testing on a dynamometer.

Due to the fact that nanotubes usually form stabilized clusters because of Van der Waals interactions, their dispersion is very difficult in the polymer matrix. There exist several methods to disperse nanotubes in the polymer matrix, such as mechanical dispersion and ultrasonic dispersion. The work deals with both these methods. In order to improve the dispersion three different surfactants (Lutensol FSA 10 Emulan EL and Sokalan HP 22 G) were also tested.

The last part of the thesis deals with the gradual testing of films containing 1 wt. %, 2 wt. % and 3 wt. % sample MWNT-OH to the content of cellulose in the solution of cellulose xanthate and 1 wt. %, 2 wt. % and 3 wt. % dispersion DW 55 MC to the content of cellulose. Finally, the results are compared and discussed.

**Keywords:** carbon nanotubes, cellulose xanthate, films, viscose fibers, tire cord

## Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Seznam obrázků.....	9
Seznam tabulek.....	10
Seznam symbolů, zkratek a termínů.....	11
Úvod.....	12
1 Pneumatika a její kord.....	13
2 Kompozitní materiál.....	14
3 Celulózová vlákna.....	15
3.1 Celulóza.....	15
3.2 Výroba xantogenátu celulosy.....	15
3.3 Zvláknění.....	16
4 Uhlíkové nanotrubičky.....	18
4.1 Struktura.....	18
4.1.1 Jednovrstvé uhlíkaté nanotrubičky (SWNT).....	18
4.1.2 Vícevrstvé uhlíkaté nanotrubičky (MWNT).....	20
4.2 Syntéza uhlíkových nanotrubiček.....	21
4.2.1 Metody výroby nanotrubiček s použitím pevného zdroje uhlíku.....	21
4.2.2 Metody výroby nanotrubiček s použitím plynného zdroje uhlíku.....	21
4.3 Vlastnosti nanotrubiček.....	22
4.4 Povrchové modifikace nanočástic a jejich vliv na výsledný kompozit.....	23
4.5 Předpokládaný vliv nanočástic na vlastnosti kordů.....	24
5 Shrnutí teorie.....	26
6 Plán experimentu.....	27
7 Experimentální část.....	28
7.1 Použité chemikálie.....	28
7.2 Testované nanotuby.....	30
7.3 Použitá laboratorní zařízení a pomůcky.....	30
7.4 Příprava a zkoušení filmů.....	32
7.5 Možnosti vizualizace nanočástic.....	33

7.6	Způsoby dispergace nanočástic .....	34
7.6.1	Mechanická dispergace .....	34
7.6.2	Vibrační (ultrazvuková) dispergace .....	39
7.7	Vliv koncentrace nanočástic v matrici .....	41
8	Diskuze výsledků .....	43
8.1	Diskuze výsledků dispergace nanotrubic .....	43
8.2	Diskuze výsledků z testování filmů .....	44
	Závěr .....	47
	Použitá literatura .....	49
	Příloha A – Grafy průběhů trhání čisté viskózy .....	52
	Příloha B – Grafy průběhů trhání filmů s 1 hm. % MWNT-OH .....	56
	Příloha C – Grafy průběhů trhání filmů s 2 hm. % MWNT-OH .....	58
	Příloha D – Grafy průběhů trhání filmů s 3 hm. % MWNT-OH .....	60
	Příloha E – Grafy průběhů trhání filmů s 1 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC .....	62
	Příloha F – Grafy průběhů trhání filmů s 2 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC .....	64
	Příloha G – Grafy průběhů trhání filmů s 3 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC .....	66
	Příloha H – Statistické zpracování pro jednotlivé zkoušené vzorky .....	68
	Příloha I – Snímky z elektronového mikroskopu .....	72

## Seznam obrázků

Obr. 1.1: Pneumatika .....	13
Obr. 3.1: Struktura celulózy.....	15
Obr. 3.2: Schéma reakce převedení celulosy na alkaliceleulozu.....	15
Obr. 3.3: Reakční schéma vzniku xantogenátu celulózy .....	16
Obr. 4.1: Pohled ze dvou směrů na nejjednodušší strukturu SWNT .....	18
Obr. 4.2: Nákres způsobu vytvoření SWNT z grafenové vrstvy .....	19
Obr. 4.3: Nákres tří různých struktur SWNT.....	19
Obr. 4.4: Nákres tří c-MWNT .....	20
Obr. 4.5: Bambusové textury .....	20
Obr. 7.1: N-Oleylimino-bis(ethylen glycol), složka Lutensolu .....	29
Obr. 7.2: Obecné schéma ricinového oleje .....	29
Obr. 7.3: Některá použitá zařízení .....	31
Obr. 7.4: Ultrazvukový homogenizátor sonopuls HD 3100 .....	31
Obr. 7.5: Koagulace filmu. ....	32
Obr. 7.6: Fotografie kádinek se vzorky před dispergací mixérem.....	34
Obr. 7.7: Mikroskopické snímky vzorků před dispergací .....	35
Obr. 7.8: Fotografie vzorků po dispergaci mixérem.....	35
Obr. 7.9: Mikroskopické snímky vzorků po dispergaci mixéře .....	36
Obr. 7.10: Vzorek C 70 P; zleva 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. % Lutensolu FSA 10 ....	37
Obr. 7.11: Vzorek C 70 P; zleva 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. % Emulanu EL. ....	37
Obr. 7.12: Fotografie vzorku C 70 P s obsahem Sokalanu HP 22 G.....	38
Obr. 7.13: Vzorek C 70 P a Sokalan HP 22 G.....	38
Obr. 7.14: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 6 min.....	39
Obr. 7.15: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 12 min.....	40
Obr. 7.16: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 18 min.....	40
Obr. 8.1: Mikroskopický snímek filmu s 3 % MWNT-OH.....	44
Obr. 8.2: Snímek filmu s 3 % nanotrubic disperze DW 55 MC .....	45



## Seznam tabulek

Tab. 7.1: Přehled výsledků mechanické dispergace pro jednotlivé vzorky nanotubic..	36
Tab. 7.2: Přehled výsledků kombinace mechanické dispergace a PALů. ....	38
Tab. 7.3: Přehled výsledků dispergace ultrazvukovým homogenizátorem .....	41
Tab. 7.4: Hodnoty pro trhání čisté viskózy.....	42
Tab. 7.5: Výsledky měření pro MWNT-OH a DW 55 MC .....	42

## Seznam symbolů, zkratk a termínů

CCVD	Catalytic chemical vapor deposition (metoda katalytické chemické depozice par)
c-MWNT	Koncentrická textura
F	Působící síla na film při tahových zkouškách [N]
GB	Glanzstoff Bohemia s.r.o.
hm.	Hmotnostní
h-MWNT	Textura Herringbone ("rybí kost")
MWNT	Vícevrstvé uhlíkaté nanotrubičky
MWNT-OH	Vícevrstvé uhlíkaté nanotrubičky s funkcionalizací -OH
p. a.	Pro analýzu (chemikálie pro analytické účely)
PAL	Povrchově aktivní látka
PS	Polymerační stupeň
s	Dráha posunu čelistí při trhání filmů [mm]
SWNT	Jednovrstvé uhlíkaté nanotrubičky
viskóza	Vysoce viskózní roztok xantogenátu rozpuštěného ve 4% roztoku NaOH
VS vlákna	Viskózová vlákna

## Úvod

Práce vznikla na základě nové spolupráce Technické univerzity v Liberci s firmou Glanzstoff Bohemia s.r.o. v Lovosicích. Společnost se zabývá výrobou viskózního vlákna. Jedním z jejích stěžejních výrobků je viskózní kordové vlákno, které je charakteristické vysokou pevností.

Cílem této bakalářské práce je zlepšení pevnosti viskózního vlákna, což je pro zjednodušení studováno na filmech, připravených z xantogenátu celulózy. Pevnost filmu má být zvýšena vlivem uhlíkových nanotrubic, které budou dispergovány do xantogenátu celulózy a použity pro přípravu filmů, jejichž vlastnosti budou vyšetřovány.

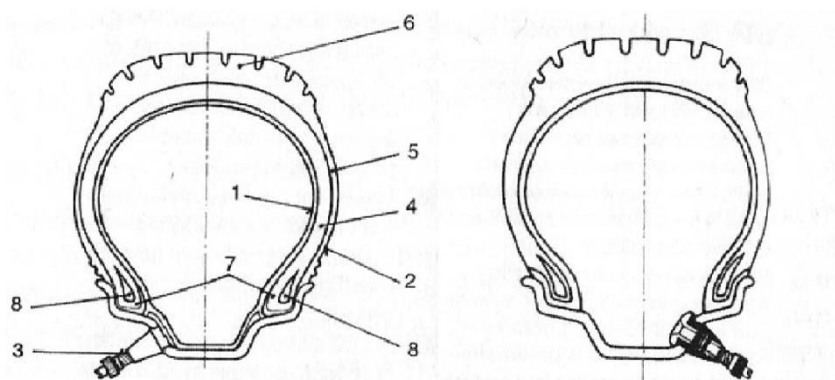
Bakalářská práce má několik důležitých částí: (i) definování optimálního způsobu přípravy filmů, (ii) vnášení a dispergace nanotub do xantogenátu a (iii) studování vlastností takto připravených filmů.

## 1 Pneumatika a její kord

Pneumatika je název pro celek složený z pláště, duše a ochranné vložky. V dnešní době bezdušové pneumatiky nahradily většinu pneumatik s duší, protože mají mnoho výhod, např. menší valivý odpor, čímž dochází k mírné úspoře paliva, a při píchnutí uniká vzduch pozvolna. U bezdušových pneumatik chybí ochranná vložka a duše, místo které mají pneumatiky vzduchotěsnou pryž, jež je navulkanizovaná na vnitřní stranu pláště.

Plášť pneumatiky se skládá z několika částí: běhoun se vzorkem, nárazník, kostra s patkou a bočnice. Běhoun je vnější vrstva pryže, která tvoří styčnou plochu mezi vozovkou a pláštěm. Jeho součástí je tzv. dezén, který je tvořen soustavou drážek. Nárazník vytváří vrstvu mezi kostrou a běhounem. Je vyroben z různých druhů kordových tkanin zalitých do pryže. Patka pláště zesiluje boční část pneumatiky. Bočnice chrání kostru pláště před mechanickým poškozením a atmosférickými vlivy a je vyrobena z přírodního kaučuku.

Kostra je důležitou částí pneumatiky a je tvořena vložkami z kordových tkanin, které jsou jako u nárazníku zality do pryže. Určuje tvar a jízdní vlastnosti pneumatiky. Kordové tkaniny prošly dlouhým vývojem. V současnosti jsou nejčastějšími používanými materiály pro výrobu kordů např. viskóza, polyester, aramid. Jedna pneumatika obsahuje přibližně 1400 vláken a každé vlákno může odolávat zátěži 15 kg [1–3].



Obr. 1.1: Pneumatika: vlevo pneumatika s duší a vpravo bez duše: 1 – duše; 2 – plášť; 3 – ventil; 4 – kostra; 5 – bočnice; 6 – běhoun; 7 – patka; 8 – ocelová lanka pro zpevnění patky.  
(převzato z [1])

## 2 Kompozitní materiál

Kompozitní materiál (kompozit) je heterogenní materiál složený alespoň ze dvou fází, které mají často rozdílné chemické složení a různé fyzikální a mechanické vlastnosti. Základní spojitou fází nazýváme matrice a sekundární fáze, která je do matrice dispergovaná, se nazývá výztuž. K vytvoření uměle vyrobených kompozitních materiálů se člověk inspiroval v přírodě, kde se tyto materiály běžně vyskytují, a příkladem takového materiálu může být dřevo, kde jsou celulosová vlákna uložena v ligninu. V současné době patří umělé kompozity mezi celosvětově velmi rozšířené materiály a setkáváme se s nimi v průmyslu leteckém, automobilovém, sportovních potřeb, spotřebním a v mnoha dalších oborech.

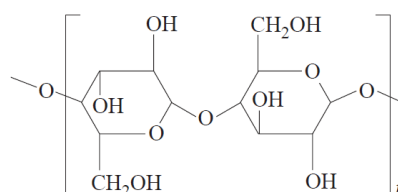
Matrice plní několik funkcí a to hlavně funkci pojivovou, dále zprostředkovává přenos sil na sekundární fázi, odděluje jednotlivé útvary sekundární fáze a chrání sekundární fázi před vlivy vnějšího prostředí. Podle druhu matrice můžeme kompozity rozdělit na kompozity s matricí polymerní, kovovou, keramickou a uhlíkovou. V případě polymerních matric se používají jak termoplasty (polypropylen, polykarbonát), tak reaktoplasty (epoxidové pryskyřice) nebo zasítované elastomery (butadien-styren). Snahou je nahrazení reaktoplastů za termoplasty, jelikož podstatou vytvrzování reaktoplastů je chemická reakce. Tento proces je hůře kontrolovatelný a mohou vznikat nežádoucí zplodiny. Na rozdíl od zpracování termoplastů, kde se jedná o fyzikální proces, ve kterém dochází k roztavení a následnému ochlazení kompozitu.

Sekundární fáze plní nejčastěji vyztužující funkci a mívá obvykle lepší mechanické vlastnosti než matrice. Jejím hlavním úkolem je především zlepšení mechanických vlastností matrice. Podle druhu sekundární fáze je možné dělit kompozity na: částicové, krátkovláknové, dlouhovláknové a hybridní. Jednotlivé částice sekundární fáze v částicovém kompozitu mohou mít různý tvar, např. kulovitý, tyčinkovitý, přičemž jeden rozměr příliš nepřesahuje ostatní rozměry, na rozdíl od vláknových kompozitů. V případě krátkovláknových kompozitů, je délka vláken mnohem menší než velikost výrobku, naopak u dlouhovláknových je délka vláken téměř srovnatelná s velikostí výrobku. Mezi hybridní kompozity se řadí např. vláknové kompozity, které zároveň obsahují i částicovou výztuž [4–7].

### 3 Celulózová vlákna

#### 3.1 Celulóza

Celulóza je polysacharid, který je základním konstrukčním materiálem buněčných stěn všech vyšších rostlin a některých mořských řas. Přírodními zdroji celulózy jsou např. dřevo (jehličnaté, listnaté), bambus, bavlna, konopí, sláma atd. Celulóza se nikdy nenachází v přírodě v čisté formě, vždy je doprovázena hemicelulózou a ligninem. Celulóza je obtížně rozpustná, rozpouští se např. v hydroxidu tetraaminmědnatém ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ). V běžných rozpouštědlech jako je voda, organická rozpouštědla, zředěné kyseliny a alkálie se nerozpouští. Celulóza se používá pro výrobu papírů a textilu. Její deriváty jsou používány při výrobě plastů, folií, lepidel, atd.[8, 9].

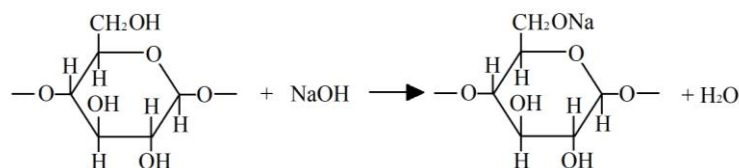


Obr. 3.1: Struktura celulózy (převzato z[8])

#### 3.2 Výroba xantogenátu celulosy

Jak již bylo zmíněno výše, celulóza je špatně rozpustná, ale může být chemicky přeměněna na rozpustnou formu, jejíž roztok je možné dále zpracovávat na vlákna či folie, které jsou z roztoku regenerovány zpět na celulózu. Regenerovaná celulóza má nižší molekulovou hmotnost a jinou nadmolekulární stavbu. Největší význam má převedení na xantogenát celulosy, který se používá pro výrobu viskózních vláken a celofánu [9].

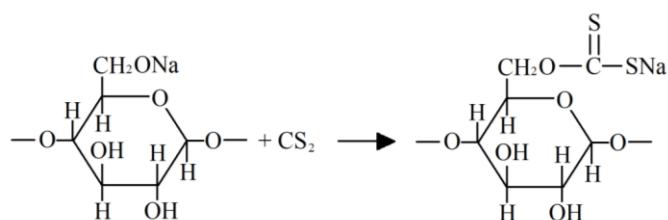
Převedení celulózy na xantogenát je velmi zdlouhavý proces a skládá se z několika kroků. První krok spočívá v namáčení celulózy v 18% roztoku hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ ), čemuž se říká mercerace a celulóza přechází na tzv. alkaliceulózu. Nižší frakce celulosy (např. hemicelulóza) jsou rozpustné v roztoku  $\text{NaOH}$  a jsou spolu s přebytečným roztokem hydroxidu odstraněny.



Obr. 3.2: Schéma reakce převedení celulosy na alkaliceulózu

Vylisovaná alkaliceululóza se rozvlákňuje na nakypřenou objemovou hmotu, aby se zvýšila její povrchová aktivita při dalších procesech. Po rozvláknění se nechá alkaliceululóza zrát několik hodin. Během zrání probíhá oxidace v alkalickém prostředí a dochází tak ke snížení polymeračního stupně (PS). Toto snížení PS způsobuje, že roztoky připravené z této alkaliceululózy mají nižší viskozitu, než kdybychom je připravili s čerstvé alkaliceululózy.

Dalším krokem je xantogenace, která spočívá v působení sirouhlíku na alkaliceululózu. Tato reakce se provádí při 20 až 25°C a je exotermická, proto je potřebné chlazení. Produktem je tzv. xantogenát celulózy, což je sodná sůl celulózového esteru kyseliny thiolthiouhličité, který je rozpustný ve zředěném roztoku NaOH nebo ve vodě. Hlavní reakce zobrazená na obrázku 3.3 není jedinou reakcí, která při xantogenaci probíhá, ale dochází k vedlejším reakcím mezi sirouhlíkem a volným NaOH, ale také mezi sloučeninami vzniklými při těchto reakcích. Vzniklé vedlejší produkty barví xantogenát do červenooranžova, čistý xantogenát je bezbarvý.



Obr. 3.3: Reakční schéma vzniku xantogenátu celulózy

Xantogenát se rozpouští v 4% roztoku NaOH, po rozpuštění tvoří vysoce viskózní roztok, nazývaný viskóza. Aby bylo možné tento roztok zvláknovat, je nutné ho nechat několik hodin zrát. V průběhu zrání dochází jak k chemickým změnám, odštěpení  $\text{CS}_2$  z xantogenátu, tak k fyzikálním, viskozita ke konci zrání stoupá, ale průměrný polymerační stupeň zůstává zachován [9, 10].

### 3.3 Zvláknování

Po zrání je nutné roztok xantogenátu několikrát zfiltrvat, a poté se ještě odvzdušňuje za sníženého tlaku. Do roztoku je možné přidávat různá barviva, modifikátory, apod. Finální operací je zvláknování, které probíhá za mokra. Roztok je protlačován tryskami do kyselé spřádací lázně, kde dochází ke koagulaci vlákna. Spřádací lázeň obsahuje kyselinu sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), která okyselí xantogenát, a tím se z něho uvolní celulóza. Samotná kyselina je málo účinná, proto se přidávají do lázně

ještě sírany, nejčastěji síran sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a malé množství síranu zinečnatého ( $\text{ZnSO}_4$ ). Ty mají za úkol zpomalit regeneraci celulózy, čímž zůstává koagulované vlákno déle v plastickém stavu. Vzniklé viskóзовé vlákno se dluží, čímž získává vyšší pevnost, ale zároveň dochází ke snížení jeho tažnosti. Dále se vlákno pere, bílí, avivuje a nakonec suší.

VS vlákna patří mezi nejrozšířenější vlákna. I přes některé nežádoucí vlastnosti (např. mačkavost), mají mnoho výhod. Příkladem může být sorpce vlhkosti, díky které jsou vlákna dobře barvitelná. Dalšími výhodami jsou pak příjemný omak, snadné zpracování a nízká cena výroby. Využití nachází v textilním průmyslu, kde se uplatňují v kombinaci s bavlnou nebo vlnou, ale také při výrobě pneumatik, kde se používají viskózová vlákna s vysokou pevností a jsou součástí kordů [9, 10].



## 4 Uhlíkové nanotrubic

Nanomateriály jsou takové materiály, jejichž charakteristickým znakem je rozměr pod 100 nm. S menším rozměrem přichází velký měrný povrch, z čehož plynou nové vlastnosti, např. zvýšení reaktivnosti, možná migrace materiálu atd.

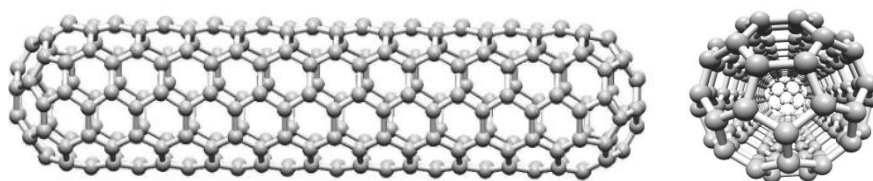
Uhlíkové nanotrubic jsou jedním z těchto unikátních materiálů a vyznačují se zajímavými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Byly objeveny v roce 1991 jako vedlejší produkt syntézy fullerenů. Pozoruhodného pokroku bylo dosaženo v následujících 14 letech, během kterých došlo k objevu dvou základních typů nanotrubic. Byly učiněny velké kroky v jejich syntéze a čištění a také byly objasněny jejich základní fyzikální vlastnosti atd. [11].

### 4.1 Struktura

Podle struktury je možné trubice dělit na dva typy. První formou jsou tzv. jednovrstvé uhlíkaté nanotrubic neboli singel-wall carbon nanotubes (SWNT) a druhou formou jsou tzv. vícevrstvé uhlíkaté nanotrubic neboli multi-walled carbon nanotubes (MWNT) [12].

#### 4.1.1 Jednovrstvé uhlíkaté nanotrubic (SWNT)

Jednovrstevnou nanotubicu si lze představit, jako úzký obdélníkový pruh grafenu srolovaný do hladkého válce. Grafen je tvořen jednou vrstvou atomů uhlíku, které jsou uspořádány do šestiúhelníků s hybridizací  $sp^2$ . Trubičky jsou zakončeny čepičkami tvořené z hemi-fullerenů odpovídajícího průměru. Tyto čepičky se skládají z atomů uhlíku sestavených do pětiúhelníků a šestiúhelníků. Pokud jde o průměr trubice, neexistuje geometrické omezení. Výpočty však ukázaly, že udržení tubulárního tvaru o průměru více než 2,5 nm je energeticky nevýhodné a dochází ke zhroucení. Vhodného energetického kompromisu je dosaženo pro průměr 1,4 nm, se kterým se u SWNT setkáváme nejčastěji. Délka trubice závisí na metodě přípravy a konkrétních podmínkách syntézy, tudíž může být v mikrometrickém nebo milimetrovém rozsahu [11–13].

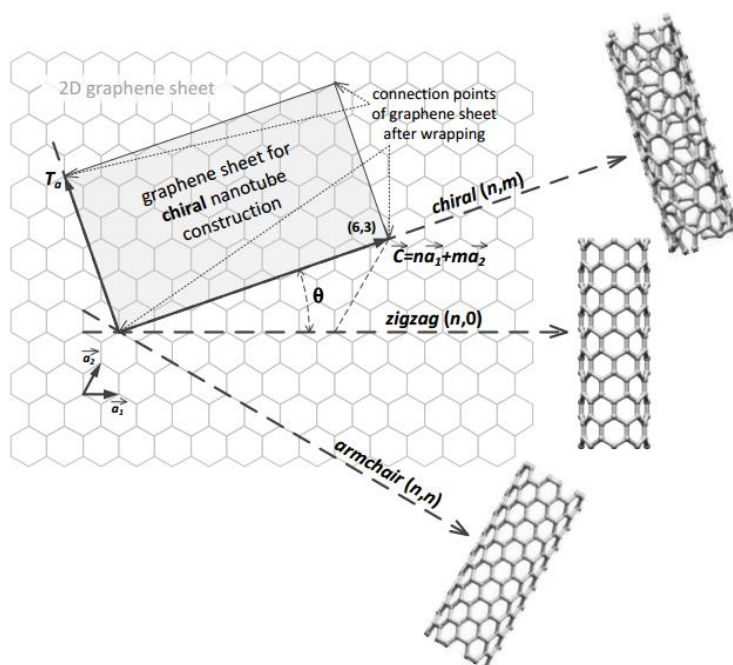


Obr. 4.1: Pohled ze dvou směrů na nejjednodušší strukturu SWNT (převzato z[14]).

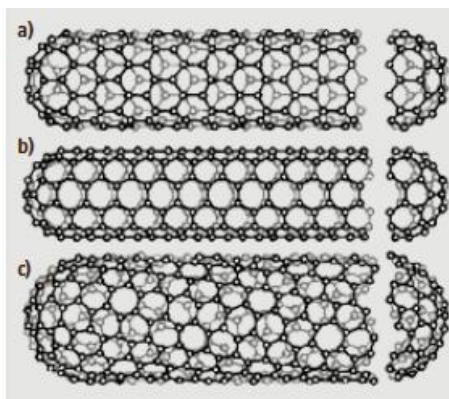
Je několik způsobů, které představují obrázky 4.2 a 4.3, jak lze srolovat grafenovou vrstvu. Způsoby stočení grafenu jsou matematicky definovány chirálním úhlem  $\theta$  a chirálním vektorem  $C$ , který je dán vztahem:

$$C = na_1 + ma_2 \quad (4.1)$$

kde  $n$  a  $m$  jsou celá čísla vektoru  $C$  a  $a_1$  a  $a_2$  jsou vektory jednotkové buňky z dvou-rozměrné mřížky grafenu. Podle hodnot čísel  $(n, m)$  se rozlišují tři typy SWNT. Prvním typem je tzv. zig-zag, kde jsou hodnoty čísel  $(n, 0)$ . Dalším typem je tzv. armchair, kde  $n = m$   $(n, n)$ . Třetím, zvláštním typem, pro který platí  $n > m > 0$ , je tzv. chiral nebo také helical. Různé srolování grafenové vrstvy má velký vliv na vlastnosti nanotrubic [13, 15].



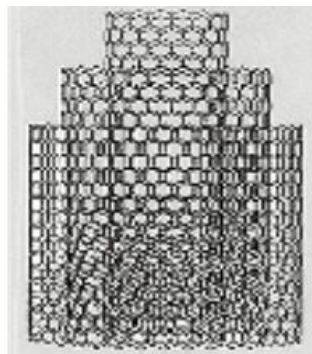
Obr. 4.2: Náskres způsobu vytvoření SWNT z grafenové vrstvy (převzato z [15])



Obr. 4.3: Náskres tří různých struktur SWNT (a)zig-zag typ, (b)armchair typ, (c)helical (chiral) (převzato z[13])

#### 4.1.2 Vícevrstvé uhlíkaté nanotrubic (MWNT)

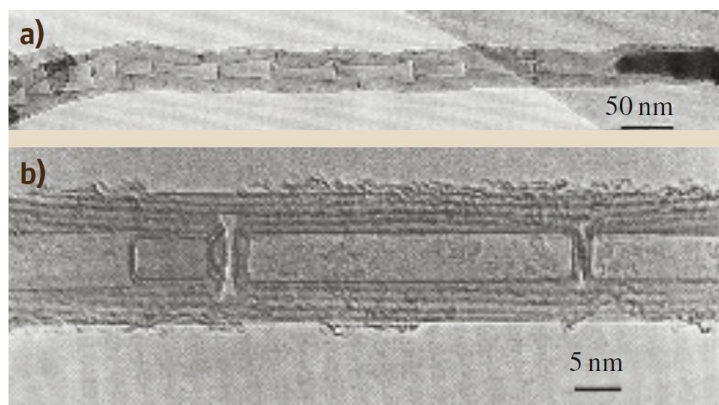
Stavba vícevrstvných uhlíkatých nanotrubic je složitější, díky možným způsobům uspořádání grafenových vrstev. Nejjednodušší formou MWNT má tzv. koncentrickou texturu a označuje se c-MWNT (obr. 4.4). Tento typ je složen z koaxiálně upořádaných SWNT, u kterých se průměry pravidelně zvětšují. Počet trubek může být libovolný, počínaje od dvou, bez horní hranice. V průměru bývá vnější průměr od 2 do 25 nm a vnitřní mezi 1 a 8 nm. Vzdálenost jednotlivých grafenových vrstev je 0,34 nm.



Obr. 4.4: Náskres tří c-MWNT (převzato z [13])

Další forma MWNT s označením h-MWNT má tzv. herringbone texturu (textura „rybí kostí“). V této formě grafenové vrstvy svírají úhel s osou nanotrubic. Hodnota úhlu se pohybuje od  $0^\circ$  (v takovém případě se textura změní na c-MWNT) do  $90^\circ$  (v tomto případě přestává být vlákno tubulární). Úhel závisí na podmínkách zpracování. Vnitřní průměr může být proměnlivý.

Častým rysem je výskyt grafenových vrstev kolmo orientovaných na osu nanotrubic. Při tomto uspořádání dojde ke vzniku přepážky a vytvoří se tzv. bambusová textura. Tato textura se nevyskytuje samostatně, ale postihuje texturu c-MWNT. Potom se jedná o texturu bc-MWNT a h-MWNT, jak je označena textura bh-MWNT, viz obr. 4.5 [12, 13].



Obr. 4.5: Bambusové textury (a) textura bh-MWNT (b) textura bc-MWNT (převzato z [13])

## **4.2 Syntéza uhlíkových nanotubic**

### **4.2.1 Metody výroby nanotubic s použitím pevného zdroje uhlíku**

Mezi výroby nanotubic z pevného zdroje uhlíku se řadí tři procesy: laserová ablace, solární energie, a elektrický oblouk.

U laserové ablace jsou grafitové pelety uloženy uprostřed křemíkové trubky zahřáté na 1 200°C v proudu inertního plynu. Paprsek laseru je zaměřen na pelety, čímž dojde k sublimaci uhlíku a následnému uložení nanotubic na chladiči, stěnách či zadní straně pelet. Princip metody elektrického oblouku je v odpařování uhlíku v přítomnosti katalyzátorů (železo, nikl, kobalt atd.) v inertní atmosféře plynu (argon či helium). Mezi dvěma elektrodami vzniká oblouk, který je tvořen plazmou skládající se ze směsi uhlíkových par, vzácného plynu a par katalyzátorů. Poslední metoda, solární energie, je opět založena na sublimaci směsi grafitu a katalyzátoru v inertním plyn. Paprsky jsou sbírány a zrcadlo je odráží směrem k parabolickému zrcadlu, které je zaměřuje přímo na grafitové pelety. Teplota systému je asi 4 000 K, což umožňuje odpaření jak uhlíku, tak katalyzátoru a následně dochází ke kondenzaci nanotubic na stěnách [13].

### **4.2.2 Metody výroby nanotubic s použitím plynného zdroje uhlíku**

První z těchto metod je tzv. metoda katalytické chemické depozice par – catalytic chemical vapor deposition (CCVD). Celá metoda se provádí v peci vyhřáté na požadovanou teplotu, kde prochází proud uhlovodíků, zejména metan, acetylen, etylen, obvykle ve směsi buď s vodíkem, nebo s inertním plynem např. argonem nad malými částicemi přechodných kovů (železo, nikl, kobalt), kde dochází k rozkladu uhlovodíků. Uvedená metoda patří mezi heterogenní, jelikož využívá pevného katalyzátoru a plynného uhlovodíku. Homogenní metoda se liší od heterogenní tím, že využívá pouze plynnou fázi, bez přítomnosti pevné fáze, ale základní princip zůstává stejný. Kovové katalyzátory jsou tvořeny přímo v reaktoru a vstupní plynná směs obsahuje organokovové sloučeniny, např. pentakarbonyl železo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , uhlovodíky a inertní plyn, např. argon. Další technika je označována jako tzv. šablonová. Princip metody je v depozici pevného uhlíku v podobě pevného povlaku na stěny porézního podkladu. Surovinou je opět uhlovodík a podklad může být například oxid hlinitý nebo zeolit [12, 13].

Kromě hlavních způsobů výroby nanotrubic popsaných v oddílech 4.2.1 a 4.2.2, o kterých se podrobněji zmiňuje kniha Springer Handbook of nanotechnology [13], existuje mnoho dalších způsobů, přičemž jedním z hlavních cílů je nízká cena výroby.

#### 4.3 Vlastnosti nanotrubic

Vlastnosti uhlíkových nanotrubic se mohou měnit v závislosti na tom, zda se jedná o SWNT nebo MWNT. Variace vlastností MWNT jsou způsobeny především typem a kvalitou textury (koncentrická, rybí kost, bambusovou). Takovou různorodost u SWNT nenalezneme [13].

Na vzduchu jsou SWNT stabilní do 750°C, poté dochází k oxidaci. V inertní atmosféře jsou stabilní až do 1 800°C. Při překročení této teploty se transformují na polyaromatické pevné látky. Pro MWNT jsou hodnoty podobné [12, 13]. Hustota pro SWNT je 1,3 – 1,5 g/cm<sup>3</sup> a pro MWNT je 1,8 – 2 g/cm<sup>3</sup> [16].

Jako všechny malé objekty mají uhlíkové nanotrubice také velký povrch, kterým mohou interagovat s prostředím. Teoreticky se měrný povrch nanotrubic pohybuje v širokém měřítku asi od 50 do 1 315 m<sup>2</sup>/g, v závislosti na počtu stěn, průměru, nebo počtu nanotrubic ve svazku. Experimentálně zjištěno, je měrný povrch SWNT často větší než MWNT. Typicky se hodnoty pro SWNT pohybují mezi 400 a 900 m<sup>2</sup>/g, kdežto MWNT mají hodnoty typicky mezi 200 a 400 m<sup>2</sup>/g [13].

V závislosti na srolování grafenové vrstvy do SWNT vykazují nanotrubice buď kovové nebo polovodivé vlastnosti. Nanotrubice typu armchair mají kovový charakter. Pro zig-zag a chiralální typ platí, že pokud je rozdíl n-m dělitelný třemi mají kovový charakter, v ostatních případech mají polovodivý charakter. Kovové SWNT mohou přepravovat bez poškození obrovské množství proudové hustoty, až 10<sup>9</sup> A/cm<sup>2</sup>. Předpokladem pro MWNT je, že alespoň jedna vrstva má kovový charakter. Uhlíkové nanotrubice vykazují vysokou tepelnou vodivost (pro SWNT 1 700 – 5 800 W/mK a pro MWNT přes 3 000 W/mK). Uhlíkové nanotrubice mohou mít pozitivní či negativní magnetickou rezistenci v závislosti na proudu, teplotě a poli [13, 15].

Uhlíkové nanotrubice mají hybridizaci sp<sup>2</sup> atomových orbitalů a jsou jedinečné díky vazbě mezi jednotlivými atomy, která je silnější i kratší (0,142 nm) než u diamantu, kde při hybridizaci sp<sup>3</sup> je délka vazby mezi atomy 0,154 nm. Tato skutečnost způsobuje, že nanotrubice jsou obzvláště odolné proti deformacím. Nejvyšší hodnoty pro modul pružnosti v tahu jsou 1 TPa pro MWNT a pro SWNT 1,3 TPa. Také

byla prokázána vynikající odolnost proti rázovému zatížení. Pevnost trubic je velmi závislá na způsobu přípravy, následném zpracování a také vady ve struktuře mají různé vlivy na pevnost [11, 13].

#### **4.4 Povrchové modifikace nanočástic a jejich vliv na výsledný kompozit**

I když mají nanotrubice unikátní vlastnosti, je nutné je nejdříve funkcionalizovat pro mnoho dalších využití. Funkcionalizace vede k lepší dispergaci nanočástic a k většímu využití unikátních vlastností nanotrubic, což hraje důležitou roli při použití v kompozitech. Všechny existující metody funkcionalizace nanotrubic jsou rozděleny do dvou skupin, v závislosti na tom, zda jsou funkční skupiny připojené na čepice nanotrubic nebo na bočnice. Použití druhé metody (připojení na bočnice) nabízí širší možnosti změnit původní vlastnosti nanotrubic, neboť umožňuje vysoké pokrytí připojených skupin. Vazba mezi funkční skupinou a nanotubicí může být realizována kovalentně, nebo nekovalentními interakcemi. Kovalentní vazby mohou být realizovány prostřednictvím chemických reakcí, mezi které zahrnujeme oxidaci, fluoraci, amidaci a další reakce. Dále mohou být kovalentní vazby vytvořeny elektrochemicky, kdy jsou nanotrubice použity jako anody nebo katody [11].

Nejčastěji se oxidace provádí ve vodných roztocích oxidačních činidel. Hlavním oxidačním činidlem je kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ), a to buď koncentrovaná nebo zředěná. Také se velmi často používají činidla jako dichroman draselný ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nebo manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$ ). Při oxidaci vznikají nanotrubice, na kterých jsou navázané funkční skupiny, kterými jsou: karboxyl ( $-\text{COOH}$ ), karbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ) a hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) [11]. Uhlíkové nanotrubice se často oxidují, aby se zvýšila jejich chemická reaktivita, a tím mohly být navázány další chemické skupiny, které mohou zvýšit jejich rozpustnost, více popsáno v [13].

Fluoraci uhlíkových nanotrubic (SWNT) vyvinul Mickelson a kol. a prvně byla popsána v roce 1998 [17]. Metoda spočívá ve vložení nanotrubic do reaktoru, kde dochází k působení plynného fluoru. Fluorace umožňuje vytvoření vysokého stupně funkcionalizace nanotrubic s velmi vysokou stabilitou fluorovaných nanotrubic a možnost zaměnit připojené atomy fluoru za jiné funkční skupiny.

Uhlíkové nanotrubice mohou být rozptýleny za pomoci povrchově aktivních látek, které se navazují k povrchu nanotrubic a pomáhají tak vytvářet stabilní koloidní disperze. Odpudivá síla přivedené povrchově aktivní látky, překonává Van der

Waalsovy přitažlivé síly mezi nanotubicemi. Mezi nejvyžívanější povrchově aktivní látky patří dodecylsulfát sodný a lithný ( $((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{X}, \text{X}=\text{Li}, \text{Na})$  [11].

Vzhledem k výjimečným morfologickým, elektrickým, tepelným a mechanickým vlastnostem, jsou uhlíkové nanotubice zvláště slibné materiály pro výztuž v kompozitních materiálech s kovovou, keramickou nebo polymerní matricí. Mohly by se stát materiálem, který v kompozitech doplní nebo nahradí tradiční saze a skelná vlákna [18]. Mezi stěžejní problémy patří hlavně kvalitní dispergace nanotubic a kontrola navázání matrice na nanotubice. Kromě toho jsou důležitými veličinami typ a metoda výroby nanotubic, protože právě ty určují strukturu a reaktivitu povrchu [13].

Jak bylo již zmíněno výše rozptýl nanotubic do polymerní matrice je velice náročnou procedurou. Kvalitu dispergace zlepšuje právě funkcionalizace částic, která je závislá na použité technice míchání, ale hlavně na povaze a relativní síle interakce nanotubic a nanotubice vs. interakce nanotubice a polymer [19].

#### **4.5 Předpokládaný vliv nanočástic na vlastnosti kordů**

Na základě provedené rešerše a vzhledem k unikátním vlastnostem nanotubic lze předpokládat, že by mohly mít pozitivní vliv na vlastnosti kordových vláken. Takto modifikovaná VS vlákna by se dala využít při výrobě nových pneumatik s výhodnějšími vlastnostmi než mají dnešní pneumatiky. Nanotubice mají řadu vlastností, které by mohly ovlivnit parametry vyrobených kompozitních VS vláken, jsou to: vysoký modul pružnosti, tepelná vodivost, vysoká odolnost proti poškození a jejich nízká hmotnost.

Vysoká odolnost nanotubic proti poškození a jejich vysoký modul pružnosti může vést při správně zvoleném postupu jejich začlenění do VS vlákna, to znamená zejména při jejich dobré dispergaci ke zvýšení pevnosti kordových vláken. Tento předpoklad podporují i Sahoo a kol. v [16], kde se v jedné části diskutuje a srovnává procentuální zlepšení kompozitu s polymerní matricí a různou (čistě a funkcionalizované MWNT, SWNT) nanotubicovou výztuží oproti čistému polymeru. O zlepšení mechanických vlastností polymerního kompozitu s nanotubicemi pojednávají i autoři Feng a kol. [20].

O tom, že lze zvýšit tepelnou vodivost polymeru přidáním uhlíkových nanotubic, se zmiňují Mazov a kol. [21]. Tato myšlenka by mohla vést k vytvoření kordových vláken s vyšší tepelnou vodivostí.

Na závěr zůstává otázka, jak by se tato vylepšená kordová vlákna dala využít při výrobě pneumatik. V dnešní době se objevily pneumatiky dojezdové neboli runflaty. Tyto pneumatiky mají zesílené bočnice pryží, a proto je možné v případě defektu pokračovat v jízdě s rychlostí do 80 km/h asi 80 km. Tyto pneumatiky mohou využívat pouze auta, která mají systém měření tlaku, a to z důvodu bezpečnosti řidiče [22].

Na základě těchto informací se nabízí využití modifikovaných kordových vláken nanotubicemi. V případě nárůstu pevnosti vláken by se poskládané kordové vrstvy, daly použít jako „neprůstřelná vesta“, které by zabránily průchodu menších předmětů, jako jsou hřebíky. Dále by mohla nahradit ocelová lana a tím by se mohla pneumatika odlehčit. Při defektu a úniku vzduchu dochází k deformaci bočnic a vytváří se tak teplo [23]. Tepelně vodivá kordová vlákna by mohla toto vytvořené teplo odvádět. Otázkou zůstává, zda by se vlákna díky vytvořenému teplu příliš nezahřívala a nedocházelo tak k rozkladu matrice (vlákna), což by vedlo k poklesu pevnosti.



## 5 Shrnutí teorie

Teoretická část práce má několik částí, které jsou:

- Pneumatiky a její kord
  - Popsány jednotlivé části pneumatiky a vysvětleno, kde se nacházejí kordová vlákna
- Kompozitní materiály
  - Vysvětlení pojmu kompozit a popis jednotlivých fází, jejich funkce a typy.
- Celulózová vlákna
  - Výroba xantogenátu celulózy a následná výroba viskózních vláken
- Uhlíkové nanotrubic
  - Struktura jednotlivých typů nanotrubic (SWNT, MWNT), jejich výroba, unikátní vlastnosti, funkcionalizaci nanotrubic a jejich možný vliv na konečný kompozit.

## 6 Plán experimentu

Experiment je rozdělen na několik důležitých kroků:

- Definovat optimální způsob tvorby viskózných filmů
- Definovat tahové zkoušky filmů
- Najít a definovat optimální způsob dispergace nanotubic do roztoku xantogenátu celulózy
- Vizualizace případných agregátů po dispergaci nanotubic
- Připravit sérii filmů bez nanotubic a s nanotubicemi
- Vyšetřit vlastnosti filmů a navzájem porovnat viskózné filmy s nanotubicemi a bez nanotubic

## 7 Experimentální část

### 7.1 Použité chemikálie

#### Roztok xantogenátu celulózy (viskóza)

Viskózu vyrábí a dodává firma Glanzstoff Bohemia s. r. o. (dále jen GB). Důležitým znakem viskózy je její zralost, která vyjadřuje stabilitu viskóзовého roztoku. Metoda podle Hottenrotha, kterou je zralost firmou GB určována, spočívá v postupném přidávání 15% roztoku chloridu amonného ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) k 20 g viskózy rozpuštěné ve 30 ml destilované vody.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  působí vysolujícím účinkem a snižuje rozpustnost viskózy. Zralost se neustále mění v průběhu výroby a před zvlákňováním se pohybuje v rozmezí od 12,0 do 14,0 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ani viskozita není stále stejná, při 24°C se pohybuje v rozmezí od 7,5 do 8,5 Pas. Podle výsledků chemické laboratoře obsahuje viskóza 7 hm. % alfa-celulózy, která označuje podíl celulózy nerozpustný v 17,5% NaOH při 20°C. Alkalita, která udává obsah NaOH a alkalicky reagujících solí, se pohybuje od 5,3 hm. % do 5,6 hm. %. Síra ve viskóze je obsažena v množství okolo 2 hm. %.

#### Heptahydrát síranu zinečnatého p. a. ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )

Pro přípravu syntetické spřádací lázně byl použit síran zinečnatý od firmy Lach-Ner s. r. o., jehož parametry jsou: čistota min. 99 %, obsah železa (Fe) max. 0,005 %, olova (Pb) max. 0,005 %, chloridů max. 0,005 % a nerozpustných látek ve vodě ( $\text{H}_2\text{O}$ ) max. 0,01 %. Síran je dobře rozpustný ve vodě a má vzhled bezbarvých krystalků nebo bílého prášku. Jeho molekulová hmotnost je 287,54 g/mol.

#### Kyselina sírová p. a. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Pro přípravu syntetické spřádací lázně byla použita kyselina od firmy Lach-Ner s. r. o., jejíž parametry jsou: koncentraci min. 95 %, obsah Fe max. 0,0005 %, Pb max. 0,0002 %, chloridů max. 0,0002 % a látek redukujících s manganistanem draselným ( $\text{KMnO}_4$ ) max. 0,0006 %. Kyselina je olejovitá bezbarvá kapalina, dobře mísitelná s vodou. Její molekulová hmotnost je 98,08 g/mol a hustota 1 830 kg/m<sup>3</sup>.

#### Technický síran sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Pro přípravu syntetické spřádací lázně byl použit technický síran sodný, který je zbytkem z výroby firmy GB. Parametry pro technický  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s molekulovou hmotností 142,04 g/mol jsou: obsah  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  min. 99,8 %, zinku (Zn) max. 0,02 %, Fe max. 0,001 %, nerozpustného zbytku v  $\text{H}_2\text{O}$  max. 0,01 % a chloridů max. 0,05 %. Sypná hmotnost je mezi 1,4 až 1,6 g/cm<sup>3</sup> a vlhkost max. 0,05 %.

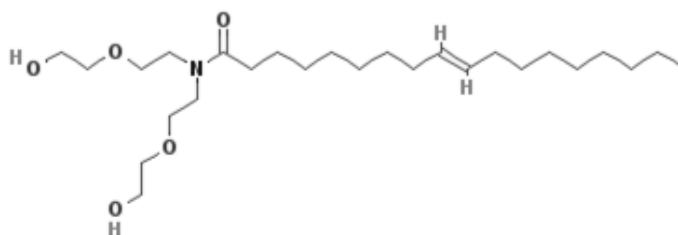
### Bromid sodný p. a. (NaBr)

Pro přípravu roztoku do exsikátoru s definovanou tenzí par byl použit bromid sodný od firmy Lachema, jehož parametry jsou: čistota min. 99 %, obsah chloridů max. 0,2 %, síranů max. 0,005 %. Bromid je bílý zrnitý prášek, dobře rozpustný ve vodě. Jeho molekulová hmotnost je 102,89 g/mol. Při 25°C je nad nasyceným roztokem NaBr 57,6 (±0,4) % vlhkost [24].

### Povrchově aktivní látky

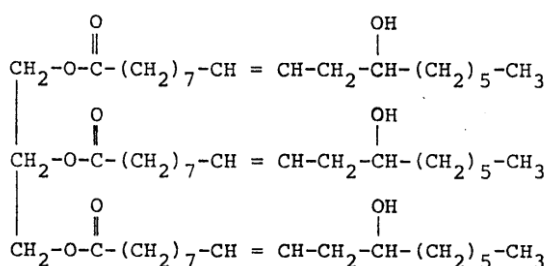
Pro zlepšení dispergace nanotubic bylo použito několik surfaktantů. Tyto surfaktanty byly původně určeny pro zlepšení dispergace jiných látek ve viskóze. Všechny surfaktanty jsou od firmy BASF.

**Lutensol FSA 10**, který obsahuje N-Oleylimino-bis(ethylenglycol). Lutensol je tmavě červená kapalina o hustotě 1,02 g/cm<sup>3</sup> při 20°C.



Obr. 7.1: N-Oleylimino-bis(ethylenglycol), složka Lutensolu (převzato z [25])

**Emulan EL** je kalná nažloutlá kapalina. Emulan obsahuje ethoxid ricinového oleje. Hustota Emulanu je 1,07 g/cm<sup>3</sup> při 23°C a jeho viskozita je 5 Pas.



Obr. 7.2: Obecné schéma ricinového oleje – v případě ethoxidu ricinového oleje je v hydroxylových skupinách (-OH) vodík nahrazen ethoxidem (převzato z [26])

**Sokalan HP 22 G** je nažloutlá kapalina o hustotě 1,03 g/cm<sup>3</sup> při 23°C a viskozitě 0,3 Pas. Účinnou složkou této látky je neiontový kopolymer.

## 7.2 Testované nanotuby

V rámci této BP byly testovány různé druhy nanotrubic od firmy BAYER. Prvním vzorkem nanotrubic jsou **MWNT s povrchovou modifikací -OH** (hydroxylová skupina). Čistota uhlíku ve vzorku je více než 95 hm. %. Obsah -OH skupin je 3,7 hm. %. Vnější průměr mají v rozsahu 8 – 15 nm a vnitřní průměr v rozsahu 3 – 5 nm. Délka nanotrubic je až 50  $\mu\text{m}$  a objemová hustota je 150  $\text{kg/m}^3$ . Vzorek MWNT-OH byl vyroben metodou CCVD.

Druhým testovaným vzorkem je **Baytubes C 150 P**. Jedná se o MWNT bez povrchové modifikace. Čistota uhlíku ve vzorku je více než 95 hm. %. Vnější průměr nanotrubic je přibližně 13 nm, vnitřní 4 nm a délka nanotrubic nejméně 1  $\mu\text{m}$ . Objemová hustota se pohybuje od 130 do 150  $\text{kg/m}^3$ . Vzorek byl vyroben metodou CCVD.

Třetím testovaným vzorkem je **Baytubes C 70 P**, kterým jsou MWNT bez povrchové modifikace. Tento vzorek má stejné hodnoty jako C 150 P, kromě objemové hustoty, která je mezi 45 – 95  $\text{kg/m}^3$ .

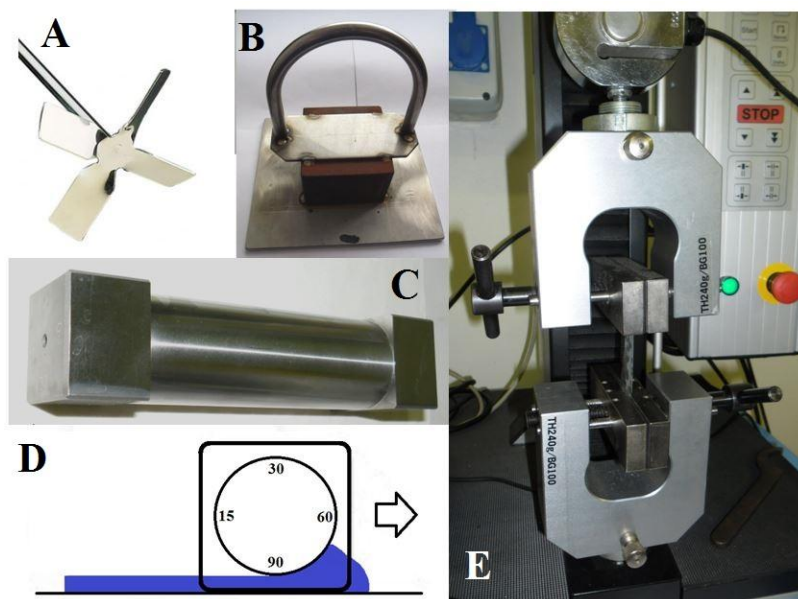
Posledním vzorkem je disperze **Baytubes DW 55 MC**. Jedná se o vzorek s obsahem 5 hm. % vzorku C 150 P, 5 hm. % karboxymethylcelulózy a 90 hm. % vody. Tento vzorek má vzhled černého žele.

## 7.3 Použitá laboratorní zařízení a pomůcky

Většina experimentů byla prováděna v chemické laboratoři firmy GB a menší část v laboratoři Biomedicínských aplikací na Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace v Liberci.

Filmy byly připraveny za využití běžného laboratorního vybavení a dodaného roztoku xantogenátu (viskózy) a nanotrubic od GB. Speciálními pomůckami a přístroji bylo závaží a trhací zařízení LabTech 4.050.

Pro přípravu filmů bylo použito **natahovací pravítko BAKER VF1500**. Natahovací pravítko je válcový aplikátor se čtyřmi aplikačními stranami o různé předdefinované tloušťce filmu. Aplikátor BAKER VF1500 od firmy ProInex Instruments s. r. o. může vytvářet filmy šířky 80 mm a tloušťky filmu 15, 30, 60 a 90  $\mu\text{m}$ . Aplikátor je vyroben z vysoce kvalitní nerezové oceli, která se nepoškodí kyselými ani zásaditými prostředky.



Obr. 7.3: Některá použitá zařízení: A – lopatkový nástavec míchadla, B – závaží, C – natahovací pravítko, D – schéma aplikace filmu, E – trhací zařízení

Pro dispergaci byla použita **laboratorní míchačka RW 16 basic**, která má regulaci otáček od 40 do 1 200 ot./min a je vhodná pro maximální objem 10 l a roztoky s maximální viskozitou 10 Pas. Pro míchání byl použit vrtulový čtyřlopatkový nástavec o průměru 50 mm.

Dalším přístrojem, který byl použit pro dispergaci, je **ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 3100** od firmy Bandelin. Pro homogenizátor byl použit nástavec KE 76, který má průměr 6 mm a je vhodný pro vzorky od 5 do 100 ml.



Obr. 7.4: Ultrazvukový homogenizátor sonopuls HD 3100

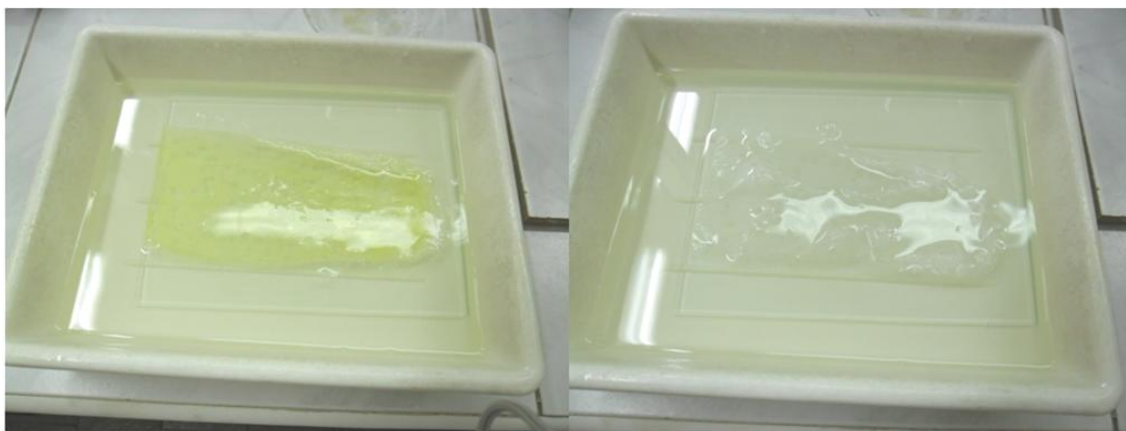
#### 7.4 Příprava a zkoušení filmů

Laboratorní příprava filmů z roztoku xantogenátu celulózy (dále jen viskóza) spočívá v několika krocích. Nejprve se připraví syntetická spřádací lázeň, jejíž složení je: 1,4 hm. %  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 10,5 hm % 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 64,9 hm. % destilované vody a 23,2 hm. % technického  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

V dalším kroku se na sklíčko o velikosti 12×16 cm nanese pomocí natahovacího pravítka vrstva viskózy tloušťky 90  $\mu\text{m}$ . Tloušťka 90  $\mu\text{m}$  je nejširší na natahovacím pravítku a byla zvolena proto, aby se s filmy lépe manipulovalo v průběhu celé jejich přípravy.

Spřádací lázeň byla zahřáta asi na 55°C a následně přelita do fotografické misky. Během manipulace se spřádací lázní je třeba neustále kontrolovat teplotu. V okamžiku, kdy má spřádací lázeň 50°C, se do ní vloží sklíčko s nanesenou vrstvou viskózy. Pro spřádací lázeň byla zvolena teplota 50°C, protože je blízká teplotě koagulace vlákna na spřádacím sále ve firmě GB, která se pohybuje okolo 54°C. Vyšší teplota urychlí koagulaci filmu, ale zároveň vede k větší křehkosti filmu. Okamžitě po vložení sklíčka s viskózou dochází ke koagulaci celulózového filmu. Koagulace se projeví vznikem bublinek a postupnou změnou barvy z červenooranžové viskózy až na film s bílým nádechem. Film se nechává koagulovat 60 s, následně je vyjmut a vymýván v destilované vodě.

Po vymytí je film rozprostřen na kovovou desku, částečně vysušen filtračním papírem a sušen pod závažím, aby se zamezilo nežádoucí deformaci. Sušení probíhá v laboratorní sušárně po dobu jedné hodiny při 105°C.



*Obr. 7.5: Koagulace filmu: vlevo pohled na film v okamžiku vložení do spřádací lázně, vpravo pohled na film v lázni po 60 s.*

Pro další testy jsou z připravených filmů nařezány menší vzorky o velikosti 2×7 cm. Tyto vzorky je nutné nejprve kondicionovat. Za standardní prostředí je považována teplota 23°C a 50% vlhkost [27]. Podle normy ČSN EN ISO 291 [27] má kondicionování probíhat minimálně 88 h, není-li uvedeno jinak. Proto byly filmy uloženy do exsikátoru s nasyceným roztokem NaBr na dobu 4 dnů.

Bezprostředně po vyjmutí vzorku z exsikátoru byl proveden test na dynamometru, podle ČSN EN ISO 527-1 [28] a ČSN EN ISO 527-3 [29].

***Podmínky testu:***

Rozměr vzorku: 2×7 cm

Upínací délka: 5 cm

Rychlost testu: 10 mm/min

Výhodou výše popsaného testu je jeho snadnost, nevýhodou časová náročnost a zejména velká náchylnost filmu k poškození při manipulaci.

## **7.5 Možnosti vizualizace nanočástic**

Práce s viskózou musí probíhat rychle, jelikož viskóza neustále pracuje, zraje a postupem času houstne. Vzhledem k těmto skutečnostem probíhala v prvním kroku vizualizace pouze zrakem. Tak lze velmi rychle posoudit změnu zabarvení oproti čisté viskóze a oproti vzorku před dispergací. Stejně tak byly zřetelně vidět velké shluky nanotrubic, které nasvědčovaly tomu, že nanotrubice byly ve vzorku špatně rozdispergovány. Pro objektivnější posouzení dispergace nanotrubic byl využit při práci v GB optický mikroskop BIOMED s okulárem se zvětšením 10× a se třemi objektivy se zvětšením 4×, 10× a 25× a při práci na TUL byl využit optický mikroskop Axio Observer A1 s okulárem se zvětšením 10× a pro pozorování byl využit objektiv se zvětšením 10×. Optickým mikroskopem nelze pozorovat jednotlivé nanočástice, ale je možné detekovat jejich shluky a může být odhadnuta i jejich velikost.

Poslední fází vizualizace bylo pozorování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Carl Zeiss ULTRA plus. Elektronovým mikroskopem mohly být pozorovány až hotové vysušené filmy. Při pozorování elektronovým mikroskopem docházelo k velkému nabíjení a vypalování vzorku.

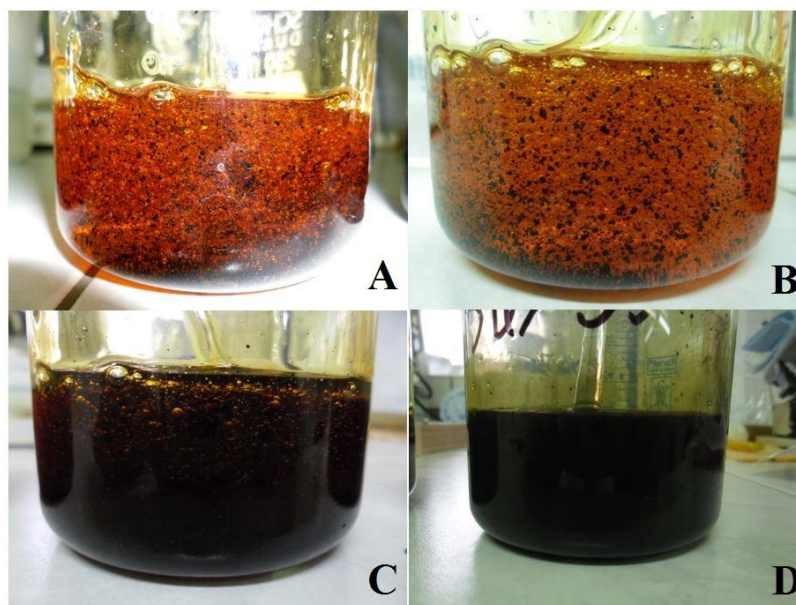


## 7.6 Způsoby dispergace nanočástic

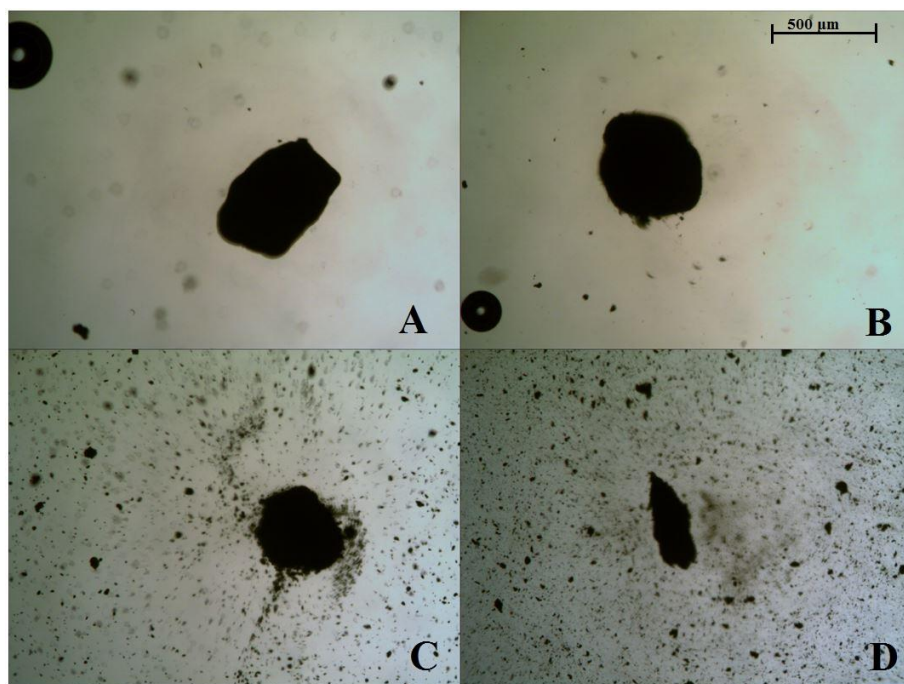
Jak již bylo popsáno v teoretické části (str. 22, kap. 4.4 ), pro využití unikátních vlastností nanotubic je nezbytná jejich kvalitní dispergace. Obvyklé metody pro dispergaci nanotubic jsou (i) mechanické (př. míchání, mletí) a (ii) vibrační (ultrazvuk). Dispergaci lze usnadnit přidávkou vhodné povrchově aktivní látky (PAL). Pro porovnání kvality dispergace bylo použito pro všechny vzorky stejné množství nanotubic, a to přesně 1 hm. % nanotubic k obsahu celulózy ve viskóze.

### 7.6.1 Mechanická dispergace

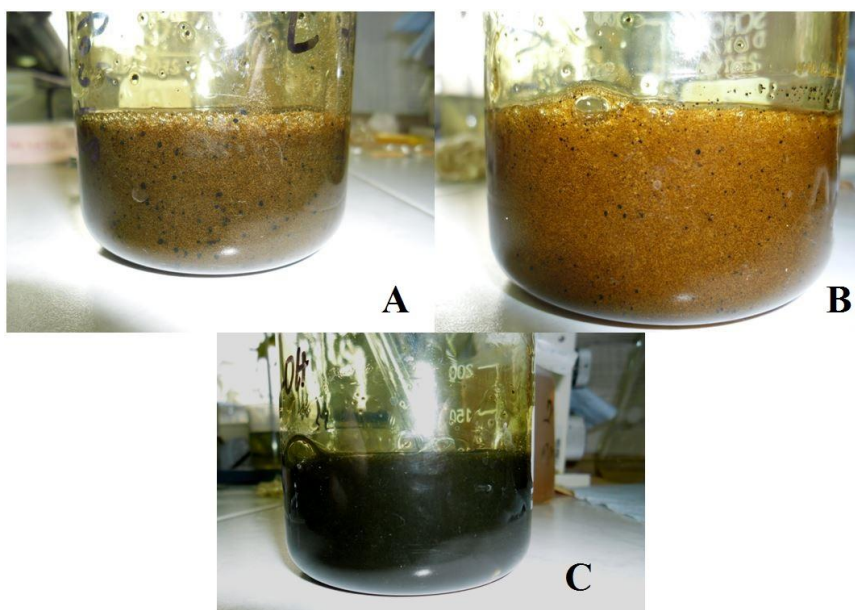
Pro mechanickou dispergaci bylo vyzkoušeno laboratorní lopatkové míchadlo. Všechny připravené vzorky byly míchány po dobu 1 h při 1 200 ot./min. Při takto dlouhé době míchání dochází k zahřátí vzorku. Vyšší teplota viskózy urychluje její zrání, a proto je nutné v průběhu míchání hlídat teplotu vzorku a případně ho chladit. Pro srovnání byly všechny vzorky fotograficky zdokumentovány před mícháním, viz obr. 7.6 a 7.7 a po míchání, viz obr. 7.8 a 7.9. Přibližná velikost pravidelnějších aglomerátů byla určena podle rozměru největšího aglomerátu na mikroskopickém snímku.



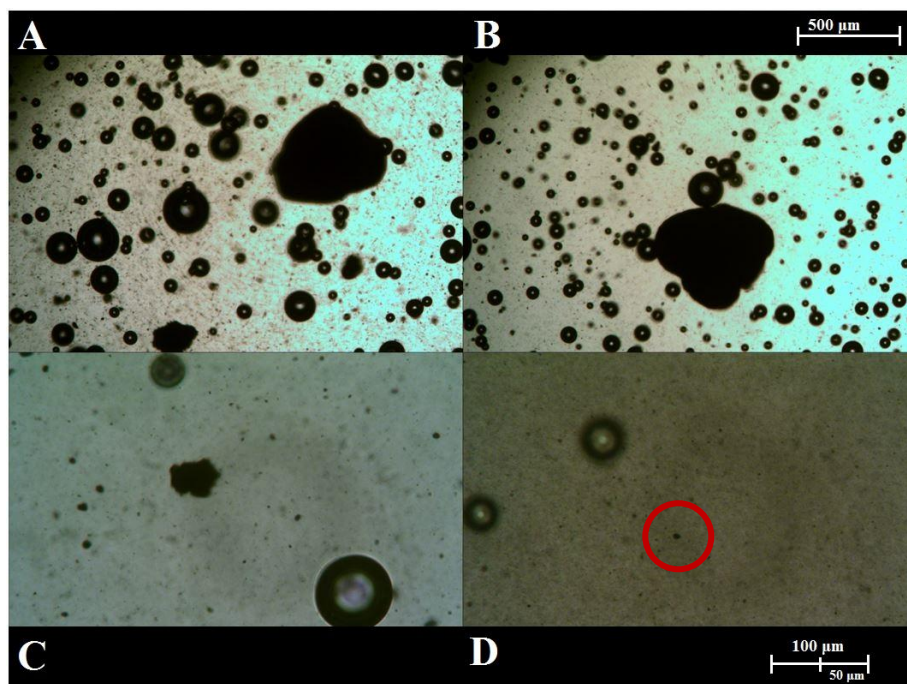
Obr. 7.6: Fotografie kádinek se vzorky před dispergací mixérem: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC



*Obr. 7.7: Mikroskopické snímky vzorků před dispergací: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC*



*Obr. 7.8: Fotografie vzorků po dispergaci mixérem: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH*



Obr. 7.9: Mikroskopické snímky vzorků po dispergaci mixérem, (pro snímky A a B platí měřítko v pravém horním rohu a pro snímky C, D platí měřítko uvedené v pravém dolním rohu):

A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC

Při srovnání všech vzorků před a po dispergaci mixérem je zřejmé, že k určitému zlepšení došlo ve všech případech. Po dispergaci byly vzorky poměrně napěněné a pod mikroskopem byly patrné bubliny, které se zobrazují jako pravidelné kruhové útvary. V tab. 7.1 jsou přehledně shrnuty výsledky pozorování po dispergaci mechanickým míchadlem.

Tab. 7.1: Přehled výsledků mechanické dispergace pro jednotlivé vzorky nanotubic

Typ nanotubic	Způsob dispergace	Pozorovaný efekt	Přibližná velikost agregátů po dispergaci [ $\mu\text{m}$ ]
C 70 P	mech. míchadlo	změna barvy z červenooranžové na tmavě hnědou	550
C 150 P	mech. míchadlo	změna barvy z červenooranžové na žlutohnědou	550
MWNT-OH	mech. míchadlo	změna barvy z černé s nádechem oranžové do čistě černé	50
DW 55 MC	mech. míchadlo	černá barva před i po	7 (aglomerát v červeném kruhu)



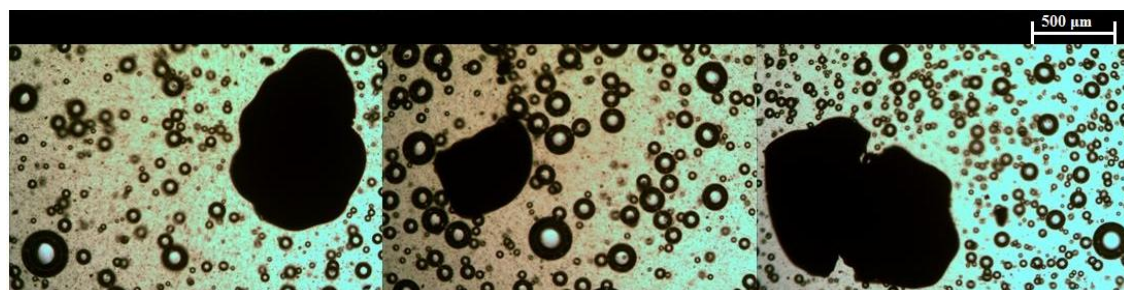
Z tabulky 7.1 je patrné, že k výraznému zlepšení došlo u typů nanotubic MWNT-OH a DW 55 MC. Dispergace v případě těchto dvou vzorků na základě výsledku byla prohlášena za velmi dobrou.

Další fází mechanické dispergace byla snaha použít PALů (Lutensol FSA 10, Emulan EL a Sokalan HP 22 G) ke zlepšení dispergace vzorků C 70 P. Vzorek nanotubic C 70 P byl zvolen na základě výsledků z mechanické dispergace. Mechanická dispergace ukázala tmavší zbarvení pro C 70 P než pro C 150 P, z čehož usuzujeme, že vzorek byl lépe rozdispergován.

Pro dispergaci bylo zvoleno 1 hm. % nanotubic k obsahu celulózy ve viskóze a 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. % PALu k obsahu celulózy ve viskóze. Výsledky jsou zobrazeny na obr. 7.10 až 7.13 a shrnuty do tabulky 7.2.

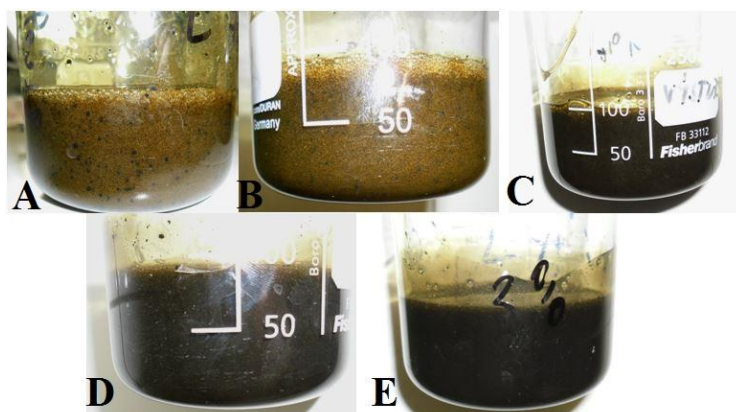


*Obr. 7.10: Vzorek C 70 P; zleva 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. % Lutensolu FSA 10*

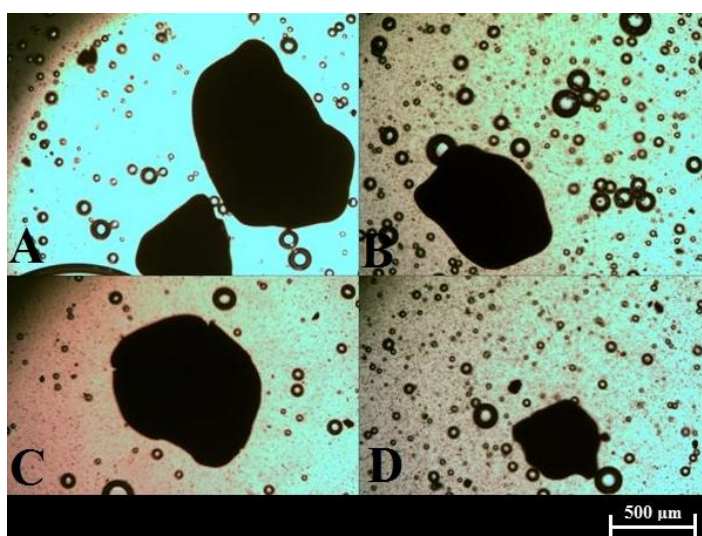


*Obr. 7.11: Vzorek C 70 P; zleva 0,5 hm. %, 1 hm. % a 2 hm. % Emulanu EL*

V případě PALu Sokalanu HP 22 G došlo k výraznému barevnému posunu a proto bylo zvoleno ještě větší množství, t.j. 3 hm. %, viz obr. 7.12



Obr. 7.12: Fotografie vzorku C 70 P s obsahem Sokalanu HP 22 G: A – bez Sokalanu  
B – 0,5 hm. %, C – 1 hm. %, D – 2 hm. %, E – 3 hm. %



Obr. 7.13: Vzorek C 70 P a Sokalan HP 22 G: A – 0,5 hm. %, B – 1 hm. %, C – 2 hm. %, D – 3 hm. %

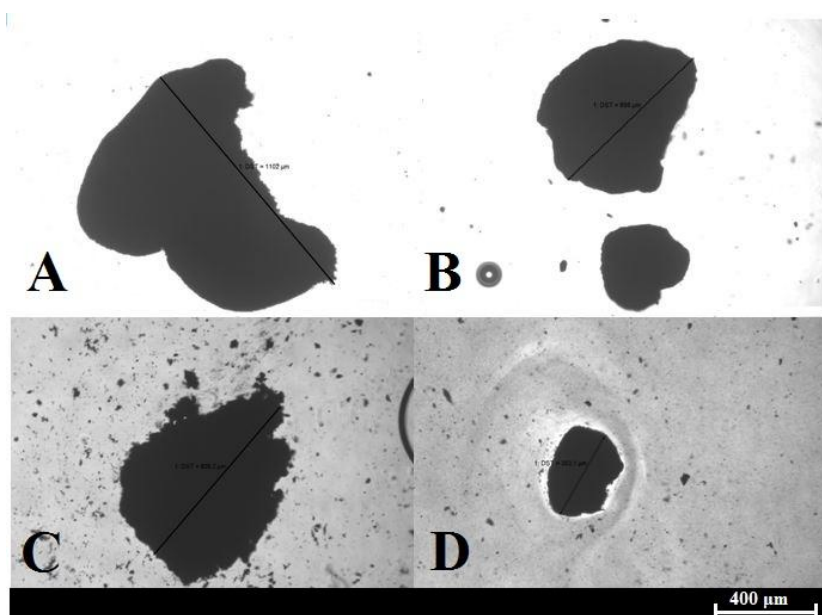
Tab. 7.2: Přehled výsledků kombinace mechanické dispergace a PALů.

Typ PALu	Obsah PALu [hm. %]	Pozorovaný efekt	Přibližná velikost agregátů po dispergaci [μm]
Lutensol FSA 10	0,5	změna barvy z červenooranžové na tmavě hnědou	570
	1		450
	2		600
Emulan EL	0,5	změna barvy z červenooranžové na tmavě hnědou	1000
	1		600
	2		1200
Sokalan HP 22 G	0,5	změna barvy z červenooranžové na tmavě hnědou	1100
	1	změna barvy z červenooranžové na černou s nádechem žluté	800
	2		900
	3		500

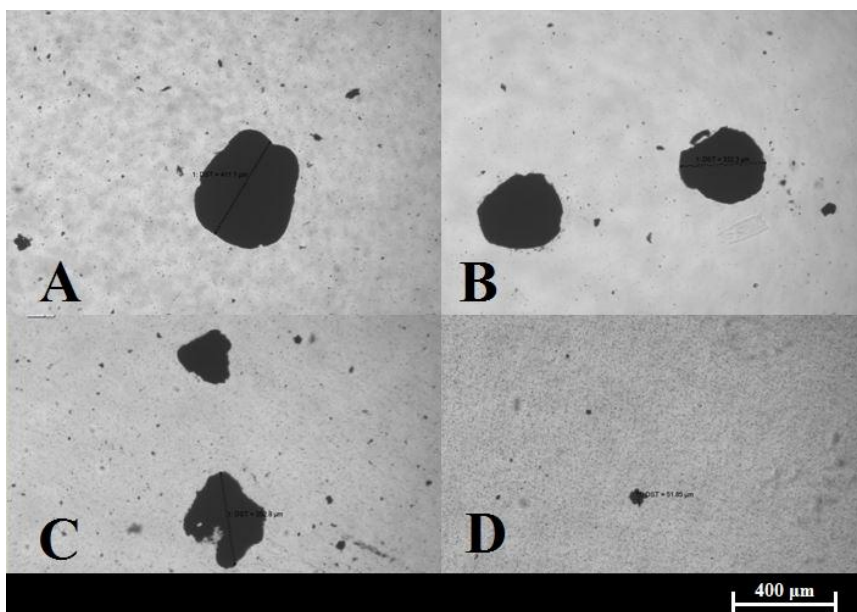
Z tab. 7.2 je patrné, že v případě PALů Lutensolu FSA 10 a Emulanu EL nedochází k téměř žádným změnám. Zajímavé je, že pro tyto dva PALy se jeví lepší výsledek pro 1 hm. %. V případě Sokalanu HP 22 G docházelo se zvyšování jeho množství ke zmenšení agregátů a k výrazné barevné změně do černa, z čehož se dá soudit, že je lepší než ostatní PALy.

### 7.6.2 Vibrační (ultrazvuková) dispergace

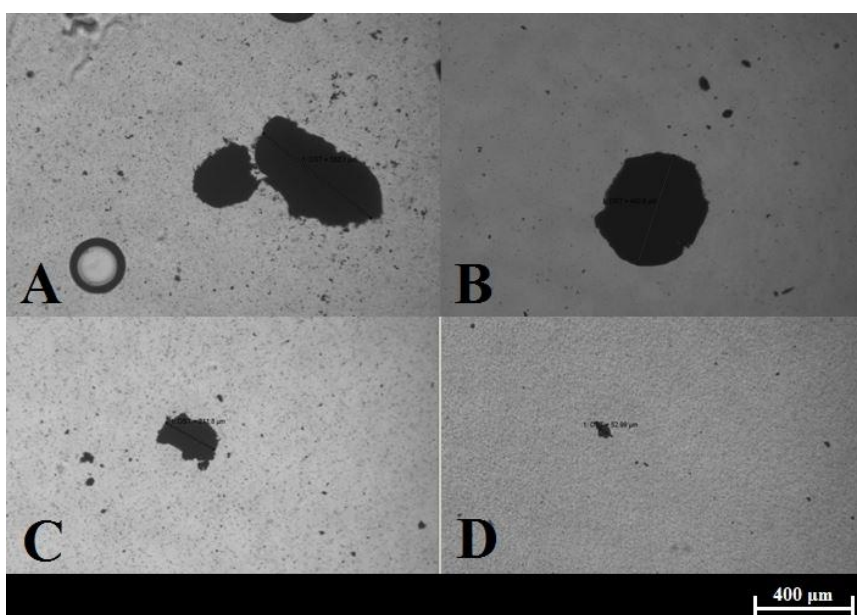
Pro vibrační dispergaci byl použit ultrazvukový homogenizátor Sonopuls. Nutné bylo nejprve odhadnout čas dispergace pomocí homogenizátoru, a proto kontrola dispergace pomocí optického mikroskopu probíhala po 6, 12 a 18 min. Při odběru záleželo na místě odběru. K nejlepší dispergaci docházelo okolo dispergační tyče. Došlo k tomu, že se do kontroly přimíchaly agregáty, které nebyly vystaveny dostatečně intenzivní dispergaci. Jednotlivé mikroskopické snímky aglomerátů ukazují obrázky 7.14 až 7.16 a shrnutí výsledků je v tab. 7.3. Velkou komplikací dispergace pomocí ultrazvuku je, že v průběhu dispergaci dochází k prudkému nárůstu teploty, a proto je nutné vzorek intenzivně chladit.



Obr. 7.14: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 6 min: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC



Obr. 7.15: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 12 min: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC



Obr. 7.16: Dispergace ultrazvukovým homogenizátorem po 18 min: A – C 70 P, B – C 150 P, C – MWNT-OH, D – DW 55 MC



Tab. 7.3: Přehled výsledků dispergace ultrazvukovým homogenizátorem

Typ nanotubic	Doba dispergace [min]	Pozorovaný efekt	Přibližná velikost po dispergaci [ $\mu\text{m}$ ]
C 70 P	6	změna barvy z červenooranžové na černou s nádechem oranžové	1100
	12		411
	18		532
C 150 P	6	změna barvy z červenooranžové na černo oranžovou	698
	12		332
	18		452
MWNT-OH	6	změna barvy z černé s nádechem oranžové do čistě černé	809
	12		352
	18		211
DW 55 MC	6	černá barva před i po	353
	12		53
	18		53

Při dispergaci ultrazvukem došlo k výrazné barevné změně i u vzorků C 70 P a C 150 P. Z tab. 7.3 vyplývá, že s delším časem ultrazvukové dispergace dochází ke zmenšování shluků a lepší dispergaci. Jak již ukázala mechanická dispergace, tak typ nanotubic DW 55 MC je výrazně lepší než ostatní typy. U typu MWNT-OH je také patrné větší zmenšení agregátů než typy C 70 P a C 150 P.

### 7.7 Vliv koncentrace nanočástic v matrici

Pro srovnání vlivu koncentrace nanočástic v matrici, byla nejprve připravena a postupně odzkoušena série filmů bez přídavku nanotubic. Statistické zpracování bylo provedeno pomocí vztahů uvedených v příloze H.

Výstupem zkoušek na dynamometru byly grafy průběhu závislosti působící síly  $F$  na dráze posunutí  $s$ . V grafech lze najít křivku závislosti působící  $F$  na prodloužení vzorku, je to křivka od počátku do maximální hodnoty této síly. Všechny grafy tahových zkoušek pro filmy bez nanotubic jsou uvedeny v příloze A. Jednotlivé maximální hodnoty síly  $F$  (pevnosti), při které došlo k přetržení vzorku bez příměsí, jsou uvedeny v tab. 7.4. Vyhodnocená data pro viskozitu bez nanotubic jsou uvedeny v příloze H (str. 69, tab. 1). Pevnost filmů bez nanotubic vyšla  $(7,8 \pm 0,5)$  N.



Tab. 7.4: Hodnoty pro trhání čisté viskózy

Číslo měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Síla F [N]	8,63	8,09	7,69	7,62	7,18	6,74	7,37	8,6	8,47	6,27	9,35	7,15	8,35	6,84	8,63

Na základě výsledků dispergace nanotubic do viskózy byly pro filmy s nanotubicemi zvoleny typy nanotubic MWNT-OH a DW 55 MC. Pro filmy byl zvolen obsah 1 hm. %, 2 hm. % a 3 hm. % nanotubic k obsahu celulózy. Jednotlivé filmy byly připravovány v laboratoři GB, a tudíž dispergace probíhala po dobu 1 hod pomocí mechanického míchadla. Výsledky měření pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tab. 7.5.

Tab. 7.5: Výsledky měření pro MWNT-OH a DW 55 MC

Vzorek	Obsah nanotubic	Číslo měření	1	2	3	4	5	Výsledek $\bar{F} \pm \Delta F$ [N]
MWNT-OH	1 %	F [N]	6,34	6,43	6,12	8,31	7,91	$7 \pm 1$
	2 %		6,9	5,49	6,87	5,4	6,43	$6,2 \pm 0,8$
	3 %		5,68	6,75	5,9	4,89	4,96	$5,6 \pm 0,9$
DW 55 MC	1 %	F [N]	8,47	10,51	9,29	8,82	8,16	$9 \pm 1$
	2 %		7,06	6,24	4,39	6,9	6,09	$6 \pm 1$
	3 %		8,06	7,53	9,07	7,53	8,03	$8,0 \pm 0,7$

Jednotlivé grafy průběhu trhání pro obsah 1 hm. % MWNT-OH jsou v příloze B, pro 2 hm. % MWNT-OH v příloze C a pro 3 hm. % MWNT-OH v příloze D. Statistické zpracování pro jednotlivé obsahy nanotubic MWNT-OH jsou v příloze H (tab. 2 až 4).

Jednotlivé grafy průběhu tahových zkoušek filmů s obsahem 1 hm. % nanotubic disperze DW 55 MC jsou v příloze E, pro 2 hm. % nanotubic disperze DW 55 MC v příloze F a pro 3 hm. % nanotubic disperze DW 55 MC v příloze G. Statistické zpracování pro jednotlivé obsahy nanotubic disperze DW 55 MC jsou v příloze H (tab. 5 až 7).

Při srovnání jednotlivých naměřených hodnot filmů bez nanotubic a s nanotubicema nedošlo k jednoznačnému prokázání vlivu nanotubic na matrici. V tabulce 7.5 jsou výsledky uvedeny i v podobě průměrná hodnota síly plus minus chyba síly ( $\bar{F} \pm \Delta F$ ). Tyto výsledky mohou být vlivem možných drobných chyb, které jsou diskutovány v další kapitole (str. 44, kap. 8.2), nepřesné.

## 8 Diskuze výsledků

Vzhledem k tomu, že nanotrubice vytváří stabilizované shluky díky Van der Waalsovým interakcím, byla jejich dispergace do polymerní matrice velmi obtížná. Jejich dispergaci komplikovala také skutečnost, že viskóza má poměrně vysokou viskozitu. Při zředění vodou, a tím snížení viskozity, dochází k tomu, že připravené filmy jsou velice slabé a snadno se trhají. Dalším problémem je, že viskóza je velice náchylná na změnu teploty, neustále pracuje a s postupujícím časem se zhoršuje její kvalita.

### 8.1 Diskuze výsledků dispergace nanotrubic

Při srovnání dispergace jednotlivých vzorků nanotrubic je podle zjištěných dat nejjednodušší dispergace vzorku v podobě disperze DW 55 MC. U tohoto vzorku se vizualizace zrakem disperze s viskózou v okamžiku po dispergaci jevila jako homogenní a dokonce i pod mikroskopem lze pozorovat nejmenší agregáty při porovnání s ostatními vzorky nanotrubic.

Na základě vizuálního pozorování vzorku C 150 P po mechanické dispergaci (str. 35, obr. 7.8) je vzorek C 150 P ohodnocen za nejhůře dispergovatelný. V případě mechanické dispergace došlo k nejmenšímu barevnému posunu směrem k černé barvě. Na základě toho jak moc je vzorek zbarven do tmavé, až černé barvy lze pravděpodobně vizualizovat na první pohled zrakem jak je vzorek rozdispergován. Pravděpodobně lze říct, že čím černější byl vzorek, tím byla dispergace kvalitnější.

Při dispergaci došlo k potvrzení teorie, že snadněji se rozptylují nanotrubice s povrchovou modifikací (vzorek MWNT-OH) nebo v podobě disperze (vzorek DW 55 MC).

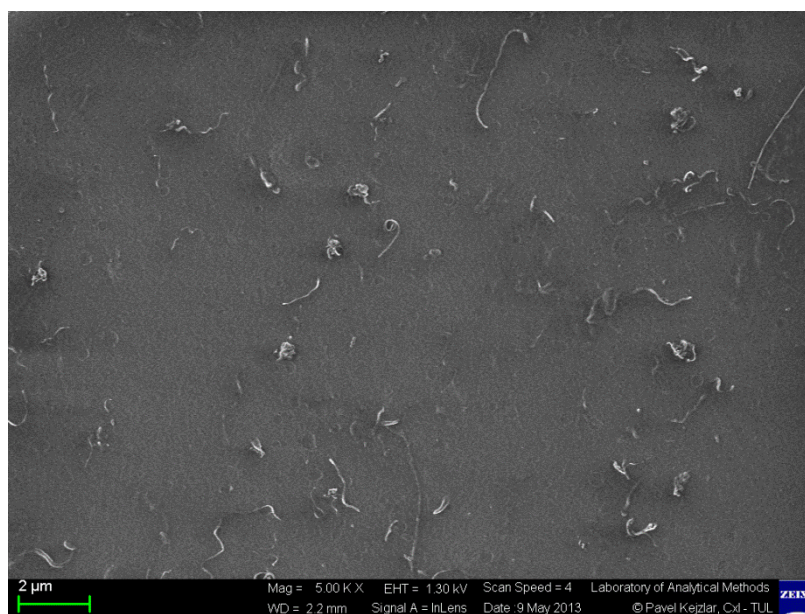
Pro zlepšení dispergace C 70 P byly vyzkoušeny 3 PALy (Lutensol FSA 10, Emulan EL, Sokolan HP 22 G). Z tab. 7.2 (str 38) vyplývá, že PAL Emulan EL není příliš vhodnou látkou pro zlepšení dispergace. V případě aplikace Lutensolu FSA 10 se neprojevila téměř žádná změna. Vliv PALu Sokalanu HP 22 G je diskutabilní, u vzorku C 70 P došlo v případě přidávání Sokalanu HP 22 G k výrazné barevné změně a s přidáváním došlo po dispergaci ke zmenšení částic. Při podrobnějším prozkoumání a zjišťování vlastností PALu, bylo zjištěno, že obsahuje pouze 20 % účinné složky, tudíž by bylo vhodné množství PALu ještě přiměřeně zvýšit.

Pro dispergaci byly vyzkoušeny dvě různé metody: (i) mechanická a (ii) vibrační (ultrazvuková) dispergace. V případě mechanické dispergace pomocí mechanického lopatkovitého míchadla je problémem doba, po kterou je nutné dispergovat. Dále je třeba definovat vhodný typ nanotrubic pro tuto dispergaci a případně se zabývat tvarem lopatek. Na druhou stranu je tento způsob snadněji převeditelný do výrobního procesu.

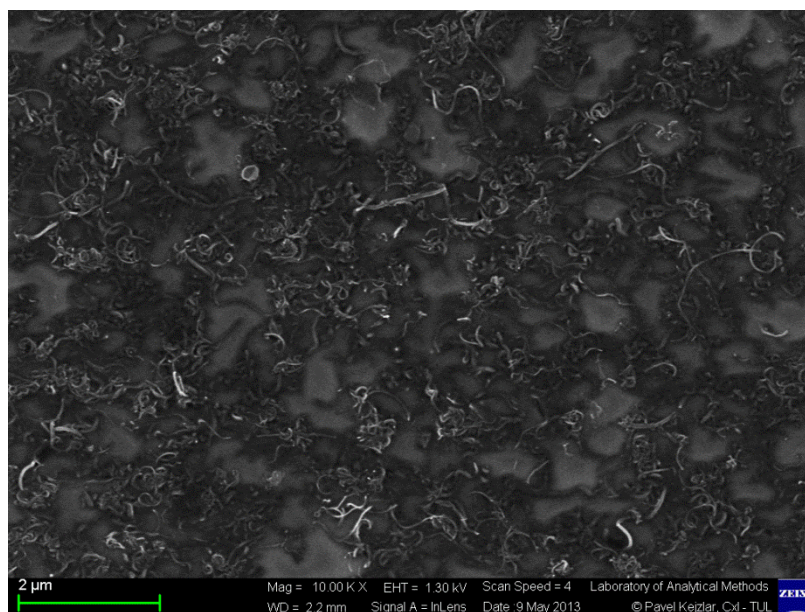
Při vibrační dispergaci pomocí ultrazvukového homogenizátoru, (tab. 7.3 str. 41) je patrné, že s delším časem dispergace dochází ke zmenšování shluků nanotrubic. Podle výsledků a srovnání s mechanickou dispergací by bylo potřeba dispergovat ultrazvukem po dobu delší než 18 min, aby došlo ke srovnatelné dispergaci. Problémem aplikace ultrazvuku je, že vzorek se prudce zahřívá a je nezbytné jej intenzivně chladit. Zatím nevyjasněnou otázkou v případě aplikace ultrazvuku zůstává, zda nedochází k poškození řetězců xantogenátu a tím v konečné fázi i ke zhoršení filmotvornosti a ke snížení pevnosti konečného produktu.

## 8.2 Diskuze výsledků z testování filmů

Pozorování filmů z viskózy s nanotubicemi typu MWNT-OH a DW 55 MC pod elektronovým mikroskopem ukazují obrázky 8.1 a 8.2, více obrázků je uvedeno v příloze I. Nelze s určitostí říci, zda světlé útvary, které se zobrazují jako „nitky“ na snímcích jsou nanotrubice. Tento předpoklad vzešel ze zjišťování rozměrů „nitek“, které poměrně dobře odpovídají rozměrům uvedených od výrobce. Z obrázku je patrné, že v případě vzorku DW 55 MC jsou nanotrubice více provázané a otázkou zůstává, jaký vliv mají provázané nanotrubice na studované vlastnosti výsledného kompozitu.



*Obr. 8.1: Mikroskopický snímek filmu s 3 % MWNT-OH*



*Obr. 8.2: Snímek filmu s 3 % nanotrubic disperze DW 55 MC*

Výsledky tahových zkoušek pro jednotlivé vzorky jsou velmi podobné (tab. 7.5, str. 42). Nelze s jistotou prohlásit, zda nanotrubice mají, či nemají vliv na zlepšení pevnosti filmů.

Na pevnost filmů má v první řadě vliv jejich tloušťka, která byla orientačně změřena a pohybovala se přibližně v intervalu od 10 do 30  $\mu\text{m}$ . Pro zpřesnění výsledků by bylo nutné si měřit tloušťku přesně pro každý film, přiřadit k ní naměřenou pevnost a pomocí sebraných hodnot si vytvořit vlastní křivku pro přepočet tloušťky filmu na pevnost.

I když tloušťka filmů se pohybuje v poměrně širokém intervalu, mnohem větší problémy při tahových zkouškách způsobovaly bublinky, které po koagulaci vytvořily slabá místa. Z těchto míst se obvykle začala šířit trhлина při tahové zkoušce. Zajímavé bylo, že film s větší tloušťkou mohl vykazovat nižší pevnost než tenčí film. Při zkouškách mohla sehrát určitou roli i velikost vzorku. Přestože všechny vzorky byly vyřezávané podle stejné šablony, mohlo dojít k nepřesnostem.

Dalším faktorem, který mohl způsobit rozdíly a nepřesnosti při měření, byla teplota sprádací lázně pro koagulaci. Pravděpodobně by bylo vhodnější použít termostat, který by kontroloval nastavenou teplotu a udržoval teplotu lázně na konstantní hodnotě v průběhu celé doby koagulace.

Výsledky z tab. 7.5 (str. 42) vedou k otázce, proč nedošlo k výraznější změně pevnosti. Přestože celý experiment byl do jisté míry provázen řadou malých nepřesností

plynoucí z řešení zcela nové problematiky, lze tvrdit, že se při měření neobjevila jedna či více hodnot, které by jednoznačně potvrzovaly pozitivní vliv nanotrubic na pevnost viskózního filmu.

Prvním způsobem, který by mohl vést k prokázání vlivu nanotrubic, je modifikace zvolené metody pro přípravu filmů. Modifikace by spočívala v přípravě silnějších filmů, ve kterých by se vliv nanotrubic mohl projevit intenzivněji.

Další možné vysvětlení neprůkazného vlivu nanotrubic na pevnost viskózního filmu lze hledat v jejich nevhodně zvolené koncentraci. V dalších eventuálních experimentech bych doporučovala otestovat vyšší koncentraci od 5 hm. % do 20 hm. %. Problémem vyššího množství nanotrubic je zvýšení viskozity a obtížnější dispergace nanotrubic.

Podle Spitalskyho a kol. [30], by i 1 hm. % nanotrubic mohlo mít pozitivní vliv na pevnost matrice, ale musí být zvolený vhodný způsob dispergace. Při optimálně provedené dispergaci je možné lépe využít vlastnosti nanotrubic.

V této BP by bylo vhodné dále optimalizovat způsoby dispergace, které byly navrženy a provedeny, a to zejména z hlediska metody a doby provedení. Komplikací však zůstává poměrně značná nestabilita roztoku viskózy, protože s delším časem dispergace dochází ke zhoršování kvality viskózy a tak i ke zhoršení kvality připravených filmů.

## Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zlepšení pevnosti filmů připravených z roztoku xantogenátu celulózy pomocí uhlíkových nanotubic. Tyto výsledky mají být v dalším kroku využity při výrově viskóзовých kordových vláken. Tomuto cíli předcházely tři důležité úkoly.

Prvním splněným úkolem bylo navrzení optimálního způsobu přípravy filmů. Filmy jsou připraveny pomocí aplikátoru, tzv. natahovacím pravítkem, kterým se nanese film na sklíčko a následně se nechá zkoagulovat, a poté je usušen. Příprava filmu je snadná a metodu lze lehce modifikovat pomocí slabých distančních plíšků, a tak zvýšit tloušťku filmu.

Druhým úkolem byla dispergace nanotubic do roztoku xantogenátu. Porovnány byly čtyři různé druhy nanotubic. K pozoruhodným výsledkům došlo v případě dispergace funkcionalizovaných nanotubic (typ MWNT-OH) a v podobě disperze (typ DW 55 MC). Z toho plyne, že je důležité pro uspokojivou dispergaci hledat vhodný typ nanotubic. Vyhovujícím typem pro dispergaci v roztoku xantogenátu celulózy jsou podle provedených experimentů funkcionalizované nanotubice anebo disperze nanotubic, viz kap. 7.6 (str. 34). Dispergace je ovlivněna nejen typem nanotubic, ale i způsobem a časem její realizace.

V práci bylo testováno (i) mechanické míchání pomocí lopatkového míchadla, viz kap. 7.6.1 (str. 34) a (ii) vibrační (ultrazvukové) pomocí ultrazvukového homogenizátoru, viz kap. 7.6.2 (str. 39). Mechanické míchadlo se pro dispergaci poměrně osvědčilo. V případě aplikace ultrazvuku dochází k prudkému nárůstu teploty, což celý proces velmi komplikuje.

V závěru této BP byla připravena série filmů, které byly následně hodnoceny na dynamometru. Srovnáním tahových testů pro čisté viskóзовé filmy a filmy s nanotubicemi nedošlo k prokázání pozitivního vlivu nanotubic na matrici. Nelze vyloučit, že v průběhu přípravy jednotlivých filmů došlo k drobným chybám, které mohly výsledek negativně ovlivnit, ale zásadní vliv na studovaný efekt s ohledem na počet jednotlivých měření a statistické vyhodnocení mít nemohly, viz příloha H (str. 68).

K prokázání vlivu nanotubic na matrici bych navrhovala zvýšit tloušťku filmu a zvýšit obsah nanotubic. Dále bych navrhovala zabývat se podrobněji typem nanotubic a zjistit, který typ je nejvhodnější pro homogenizaci roztokem xantogenátu celulózy. Nalezení optimálního typu nanotubic by vedlo k usnadnění dispergace, která je pro dosažení pozitivního efektu přítomnosti nanotubice v matrici, zcela stěžejní.

## Použitá literatura

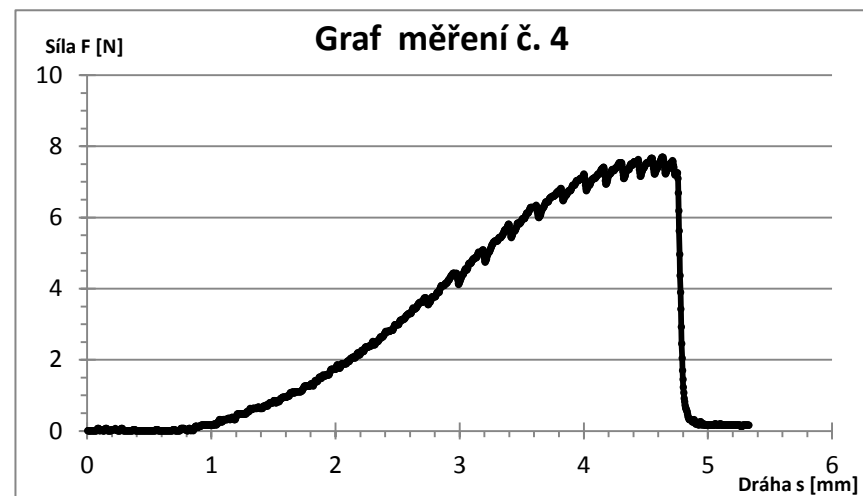
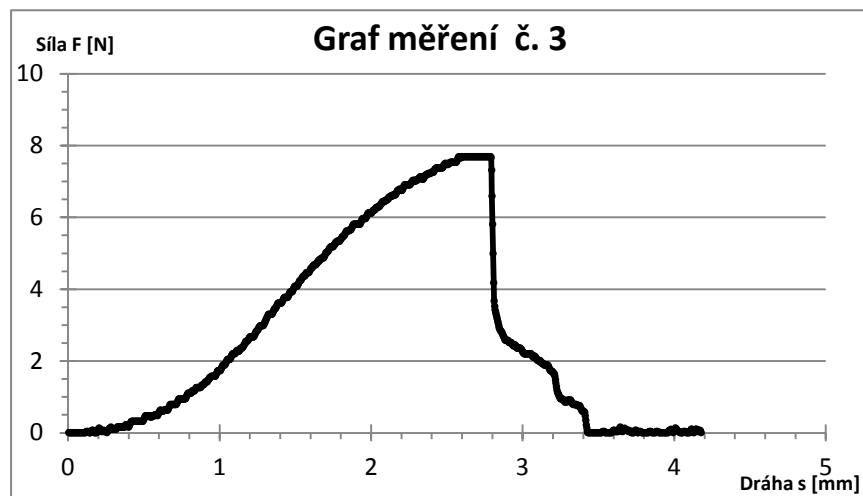
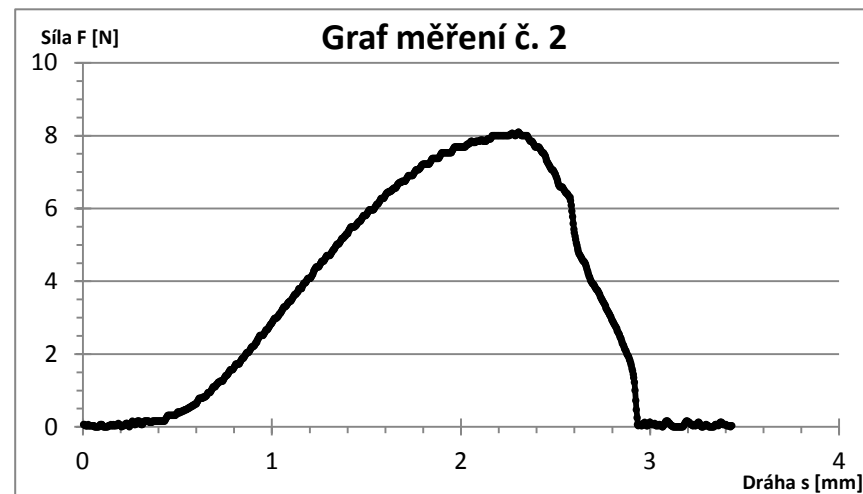
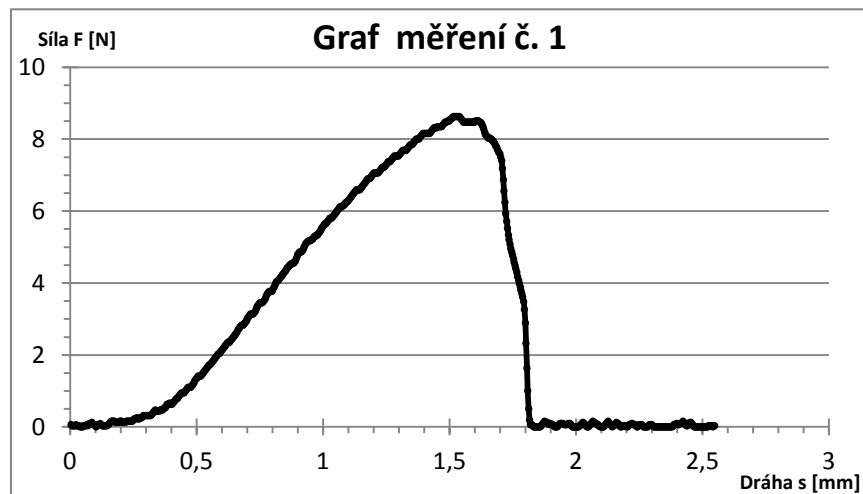
- [1] KOLEČEK, Petr a Bronislav RŮŽIČKA. Pneumatiky pro váš automobil. Brno: CP Books, 2005. ISBN 802510561X.
- [2] KLŮNA, Jindřich, Jiří KOŠEK a Miroslava KUPKOVÁ. Příručka opraváře automobilů. Brno: Littera, 1995. ISBN 8085763060.
- [3] Pneuservis v Rokytnici, Poradce výběru pneumatik, OMV dealer | Konstrukce funkce a výroba pneumatiky. [online]. [vid. 22. únor 2013]. Dostupné z: <http://www.pneu-asistent.cz/Konstrukce-funkce-a-vyroba-pneumatiky.html>
- [4] JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP, Josef STEIDL. Perspektivní materiály. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 9788001041673.
- [5] MACHEK, Václav, Jaromír SODOMKA. *Nauka o materiálu. 4. část, Polymery a kompozity s polymerní matricí*. Praha: Nakladatelství CVUT, 2008. ISBN 9788001039274.
- [6] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 8070805684.
- [7] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987
- [8] MARK, Ed. by James E. *Polymer data handbook*. New York: Oxford University Press, 1999. ISBN 0195107896
- [9] MLEZIVA, Josef, Viola URBANOVÁ a Vladislav JACÁK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 8090157041.
- [10] HLADÍK, V. *Textilní vlákna*. Praha: SNTL, 1970
- [11] GOGOTSI, IŮ. *Nanomaterials handbook*. Boca Raton: CRC/Taylor, 2006. ISBN 0849323088
- [12] WEISS, Zdeněk, Grazyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL. *Nanostruktura uhlíkatých materiálů*. Ostrava: Repronis, 2005. ISBN 8073290839.
- [13] *Springer handbook of nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag, 2004. ISBN 3540012184.
- [14] *swpb1.pdf* [online]. [vid. 22. únor 2013]. Dostupné z: <http://www.jcrystal.com/steffenweber/pb/swpb1.pdf>.
- [15] *Instrukční a studijní materiály - NanoTeam - CTN, grafen, fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf* [online]. [vid. 22. únor 2013]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN,%20grafen,%20fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf>.

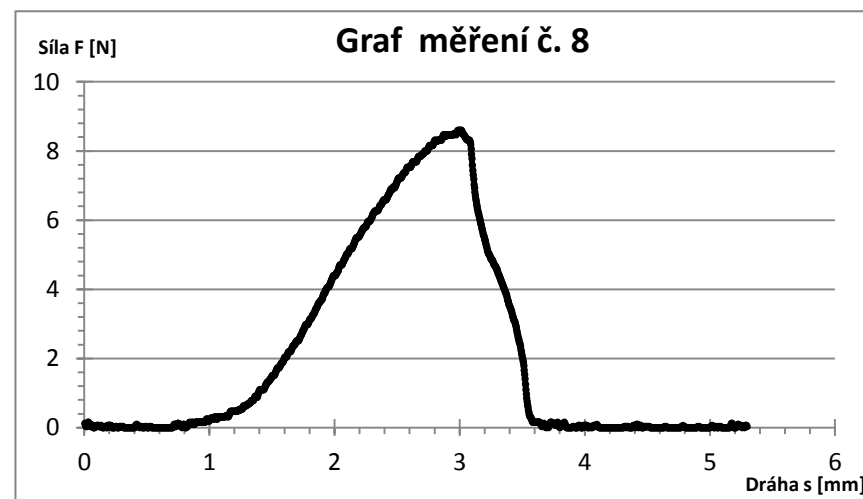
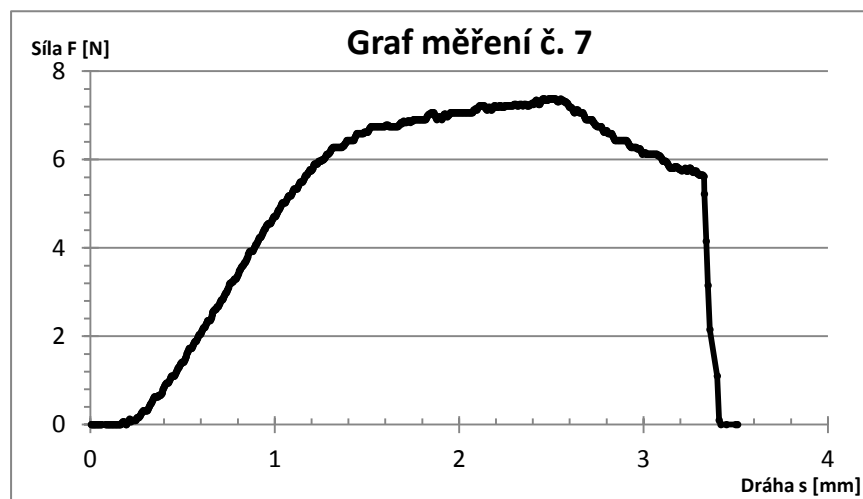
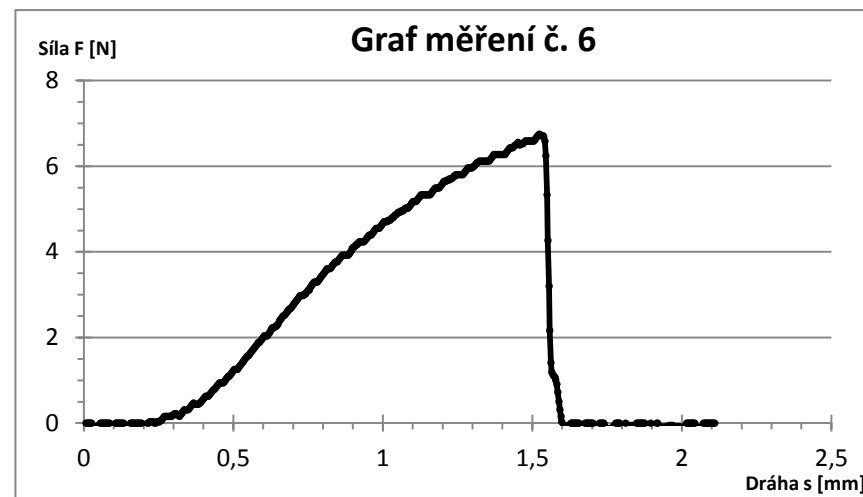
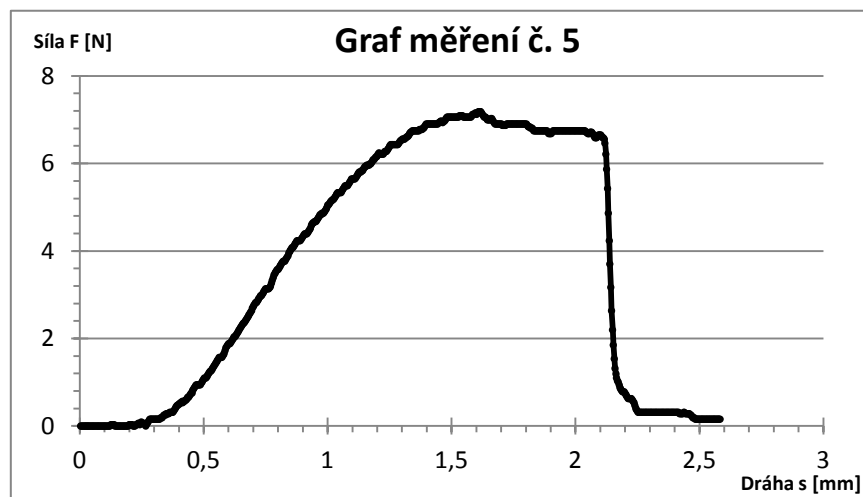


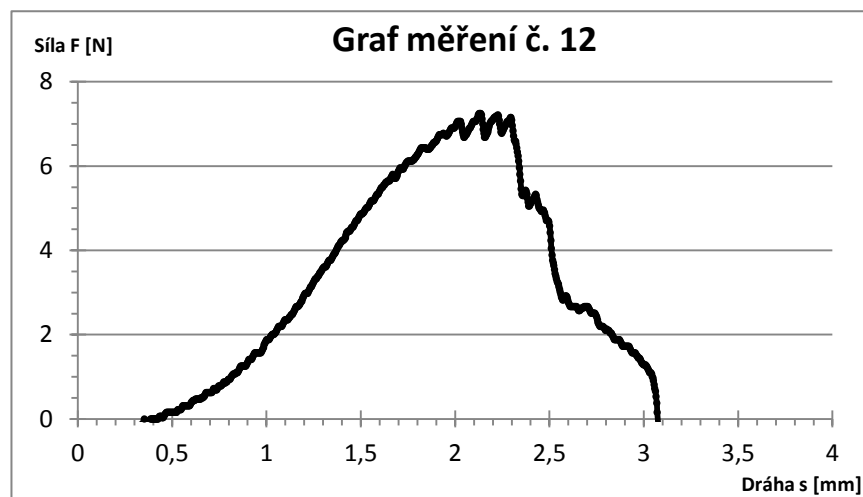
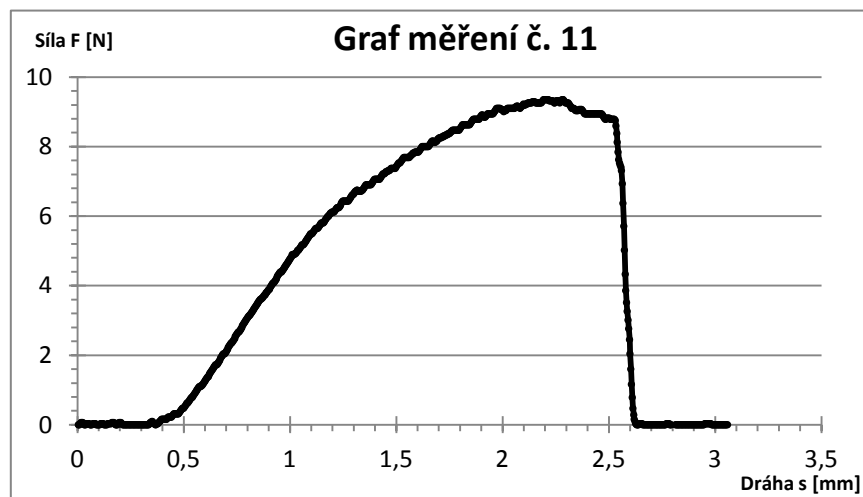
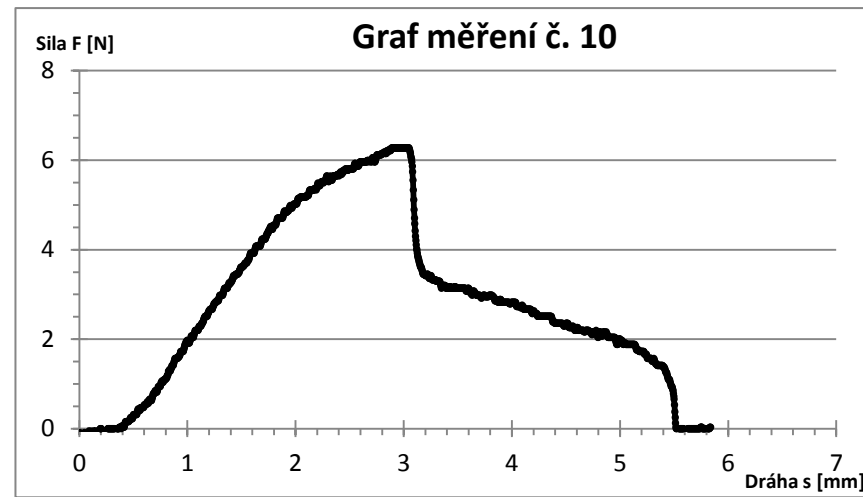
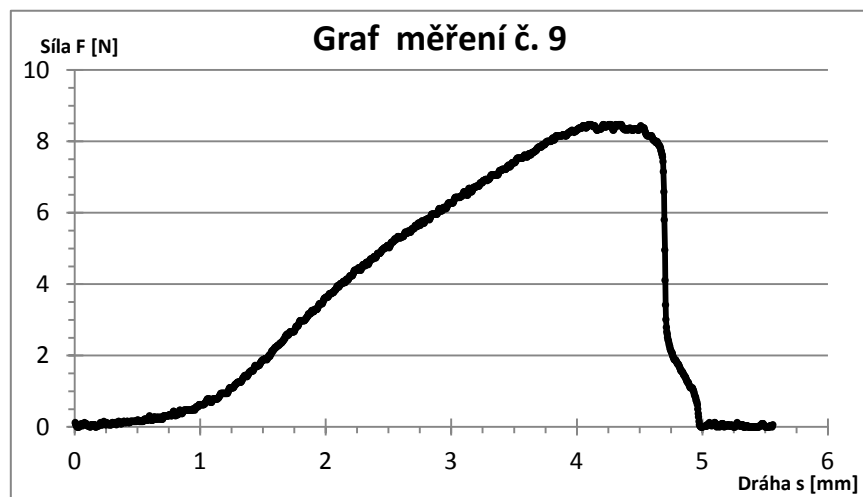
- [16] SAHOO, Nanda Gopal, Sravendra RANA, Jae Whan CHO, Lin LI a Siew Hwa CHAN. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010, vol. 35, issue 7, s. 837-867. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000316>
- [17] MICKELSON, E.T., C.B. HUFFMAN, A.G. RINZLER, R.E. SMALLEY, R.H. HAUGE a J.L. MARGRAVE. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998, vol. 296, 1-2, s. 188-194. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01026-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261498010264>
- [18] O'CONNELL, Michael. *Carbon nanotubes: properties and applications*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor, 2006. ISBN 9780849327483-.
- [19] OSAZUWA, O., M. KONTOPOULOU, P. XIANG, Z. YE a A. DOCOSLIS. Polymer Composites Containing Non-Covalently Functionalized Carbon Nanotubes: A Study of Their Dispersion Characteristics and Response to AC Electric Fields. *Procedia Engineering*. 2012, vol. 42, s. 1414-1424. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.07.535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812029426>
- [20] FENG, Qing-Ping, Xiao-Jun SHEN, Jiao-Ping YANG, Shao-Yun FU, Yiu-Wing MAI a Klaus FRIEDRICH. Synthesis of epoxy composites with high carbon nanotube loading and effects of tubular and wavy morphology on composite strength and modulus: A Study of Their Dispersion Characteristics and Response to AC Electric Fields. *Polymer*. 2011, vol. 52, issue 26, s. 6037-6045. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.10.049. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386111008974>
- [21] MAZOV, I.N., I.A. ILINYKH, V.L. KUZNETSOV, A.A. STEPASHKIN, K.S. ERGIN, D.S. MURATOV, V.V. TCHERDYNTSEV, D.V. KUZNETSOV a J.-P. ISSI. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology: A Study of Their Dispersion Characteristics and Response to AC Electric Fields. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, vol. 52, issue 26, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.10.167. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583881201946922>.
- [22] Continental pneumatiky -SSR – Pneumatiky Runflat od Continental. [online]. [vid. 24. únor 2013]. Dostupné z: [http://www.conti-online.com/generator/www/cz/cz/continental/automobil/temata/osobni\\_pneu/ssr-tires/link-ssr-tires.html](http://www.conti-online.com/generator/www/cz/cz/continental/automobil/temata/osobni_pneu/ssr-tires/link-ssr-tires.html)
- [23] News | Corporate | Bridgestone Corporation. [online]. [vid. 24. únor 2013]. Dostupné z: <http://www.bridgestone.com/corporate/news/2009030301.html>
- [24] ASTM E 104-02. *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*. 2002.
- [25] AC105VI2 - PubChem. [online]. [vid. 12. duben 2013]. Dostupné z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6441546>

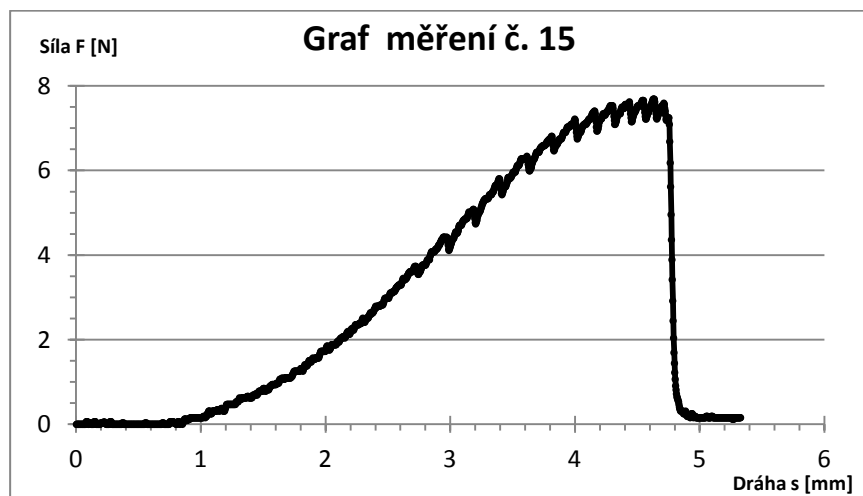
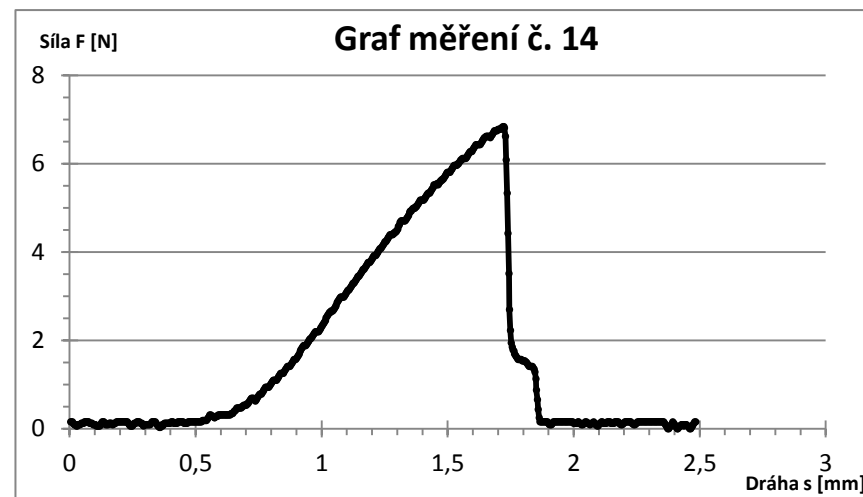
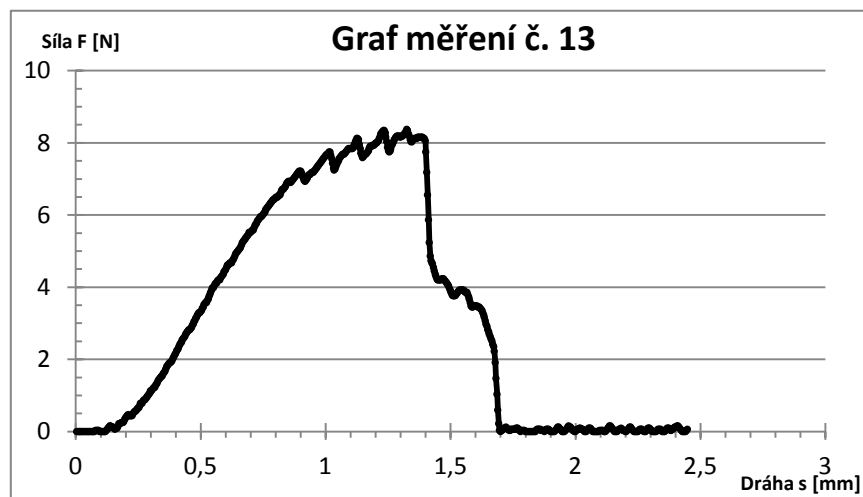
- [26] Patent EP0004353A2 - Non-water gelling alkyleneoxy substituted castor oil - Patenty Google. [online]. [vid. 12. duben 2013]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/EP0004353A2?cl=en>
- [27] ČSN EN ISO 291. *Plasty – Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení*. Leden 2009.
- [28] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty – stanovení tahových vlastností – Část 1: Obecné principy*.
- [29] ČSN EN ISO 527-3. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro folie a desky*.
- [30] SPITALSKY, Zdenko, Dimitrios TASHIS, Konstantinos PAPAGELIS a Costas GALIOTIS. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010, vol. 35, issue 3, s. 357-401. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000859>
- [31] HENDL, Jan. *Prehled statistických metod zpracování dat: analýza a metaanalýza dat*. Praha: Portál, 2006. ISBN 8073671239 9788073671235.
- [32] *nejistoty.pdf* [online]. [vid. 7. květen 2013]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/pext2-nejistoty.pdf>.
- [33] Archiv vývěsky a diskusních fór. [online]. [vid. 25. duben 2013]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/archdf/p\\_31999478/opened/32541917/](https://is.muni.cz/archdf/p_31999478/opened/32541917/)

## Příloha A – Grafy průběhů trhání čisté viskózy

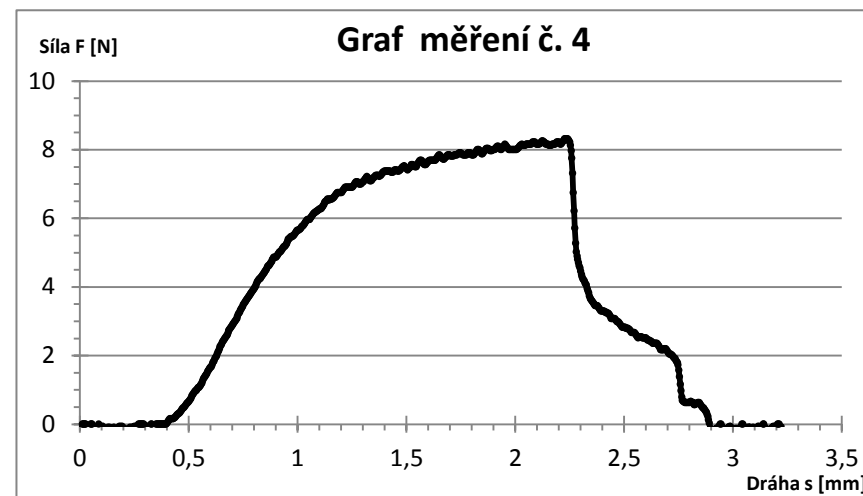
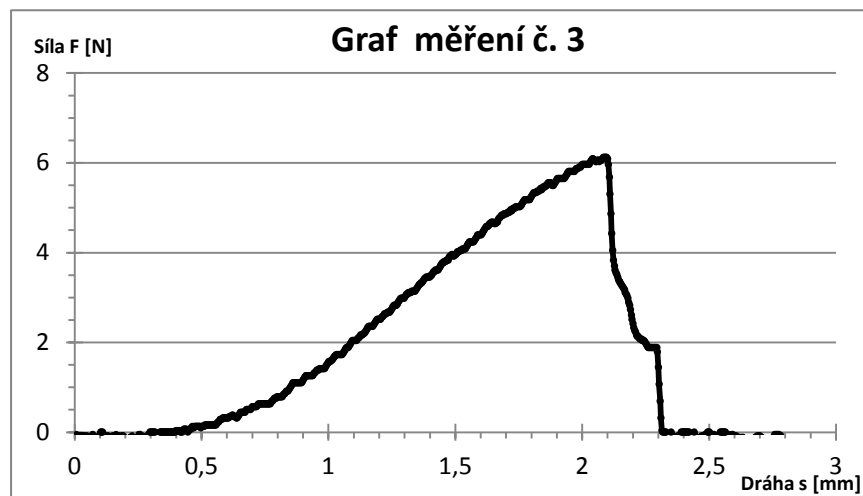
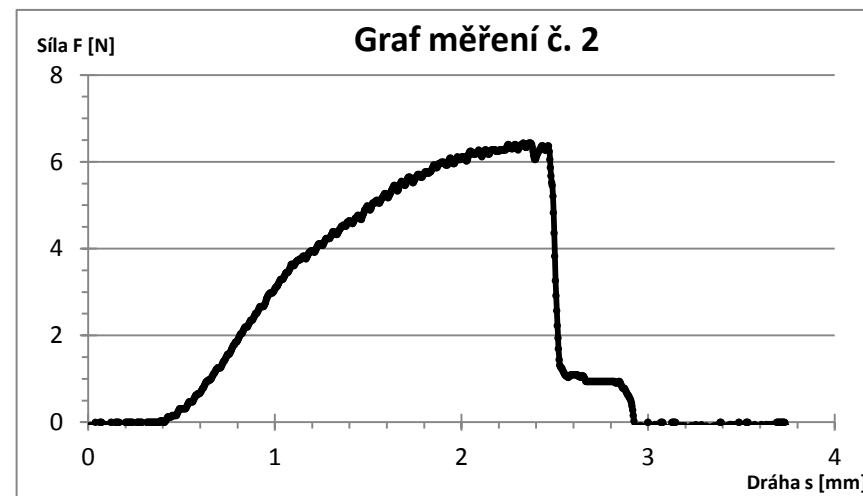
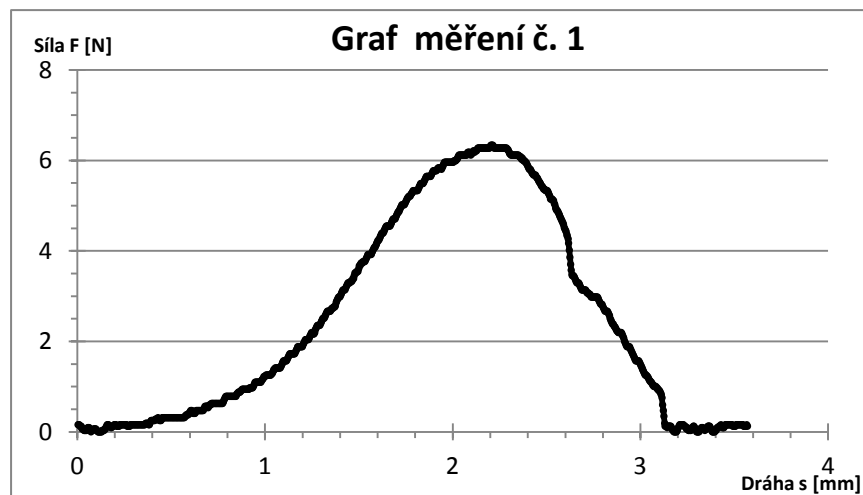


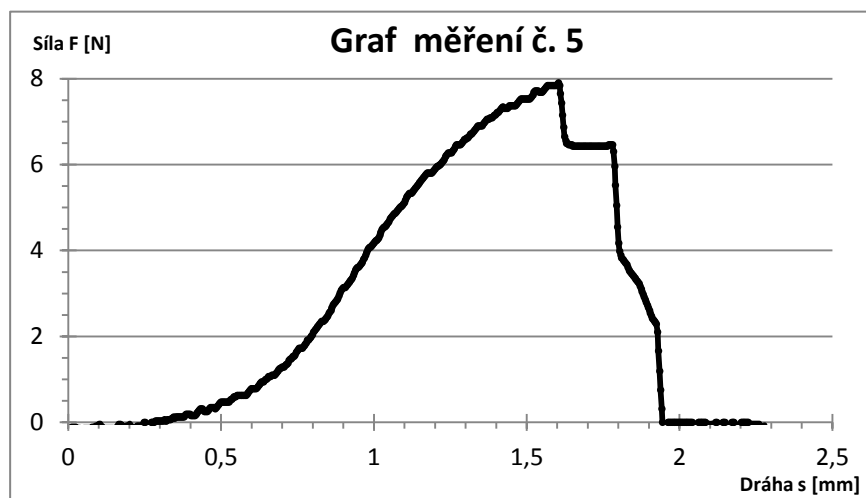






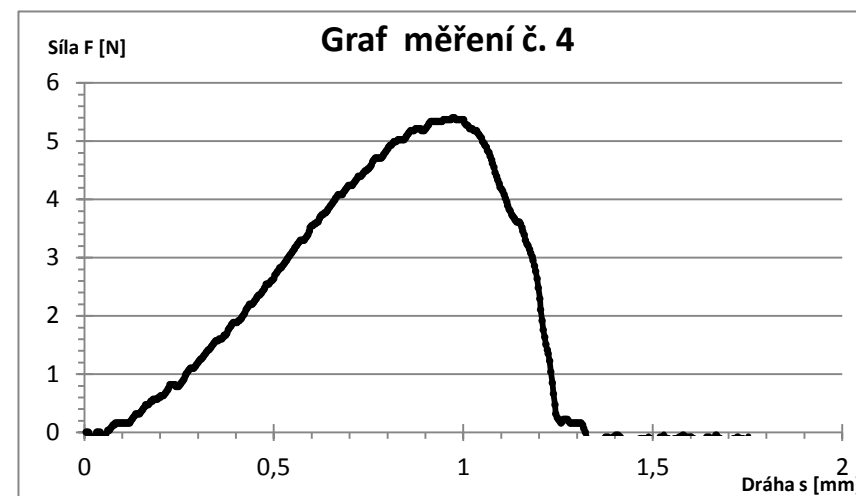
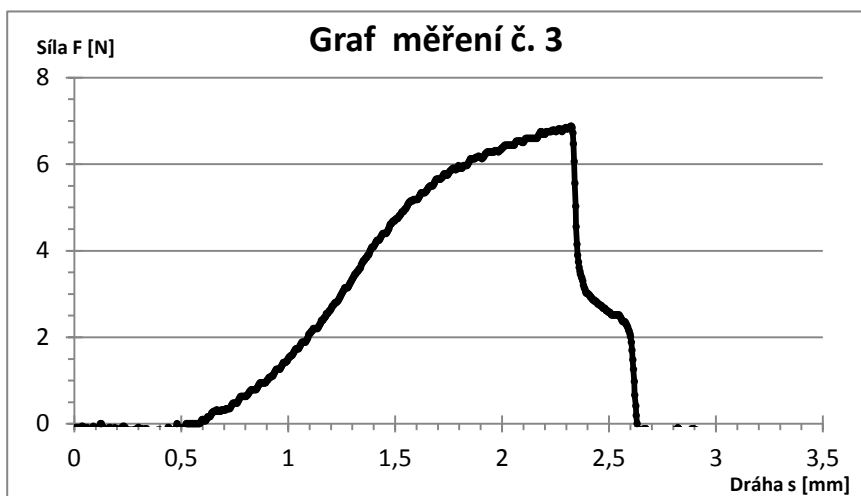
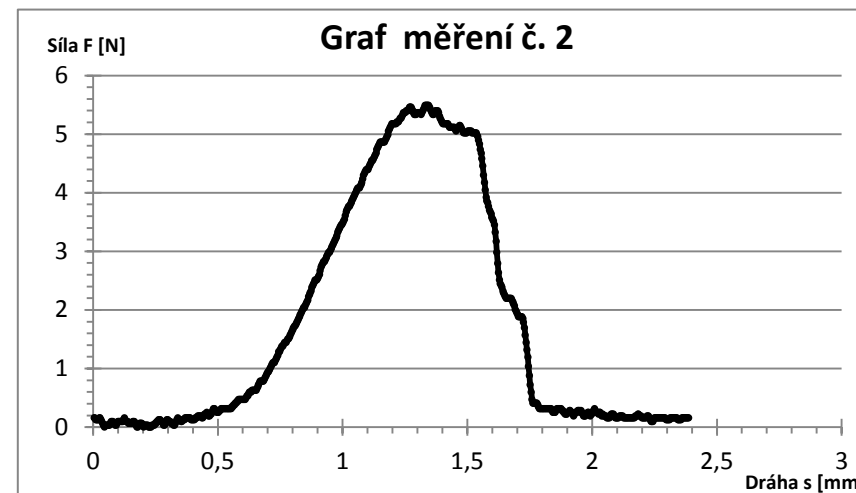
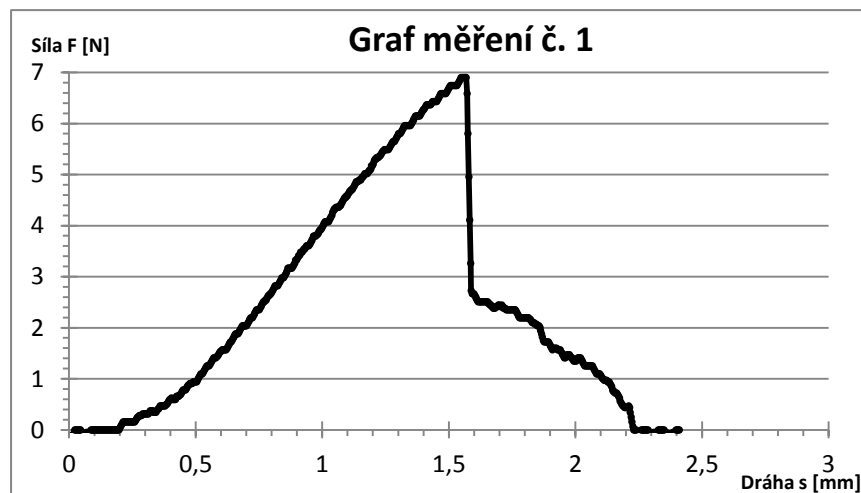
## Příloha B – Grafy průběhů trhání filmů s 1 hm. % MWNT-OH

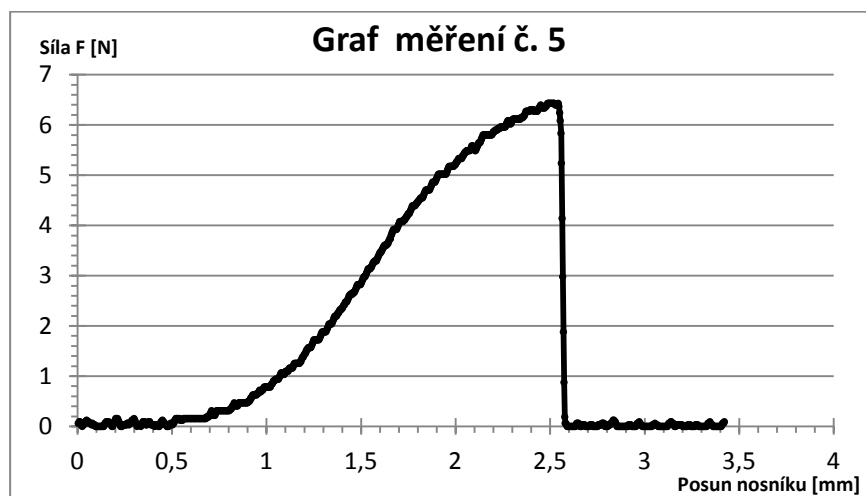




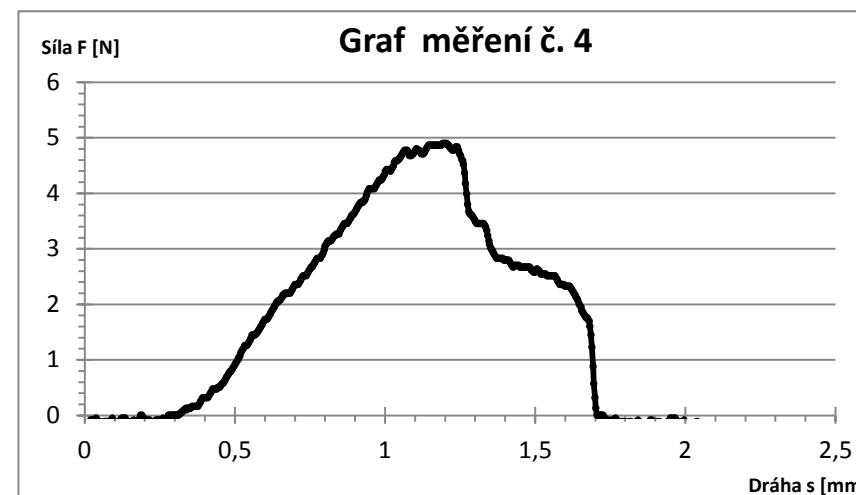
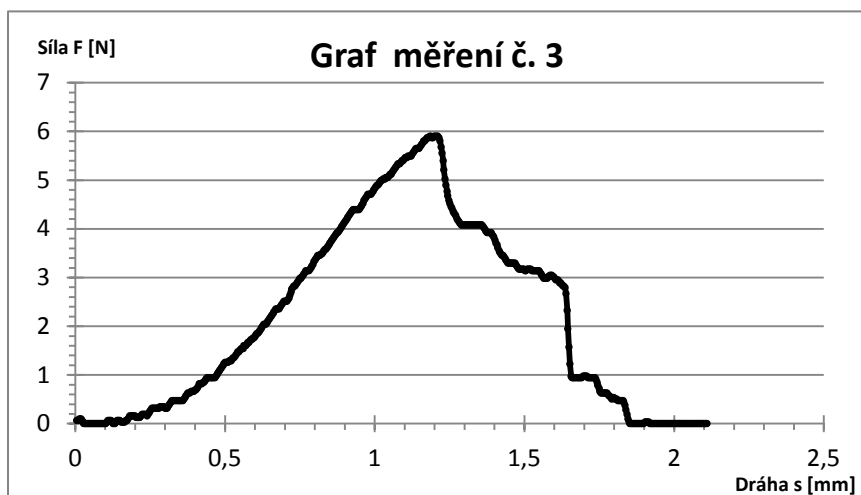
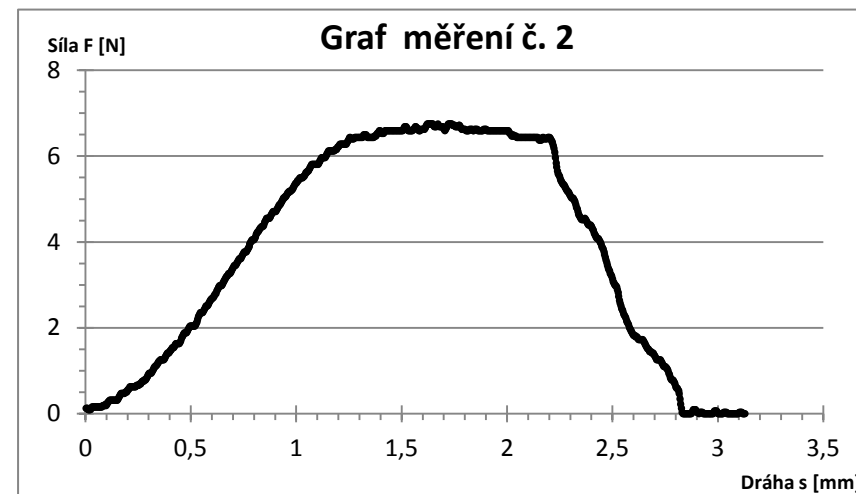
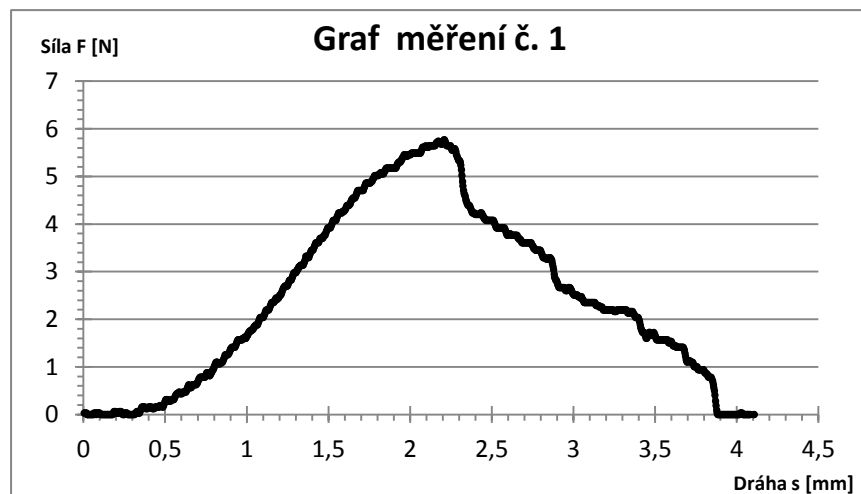


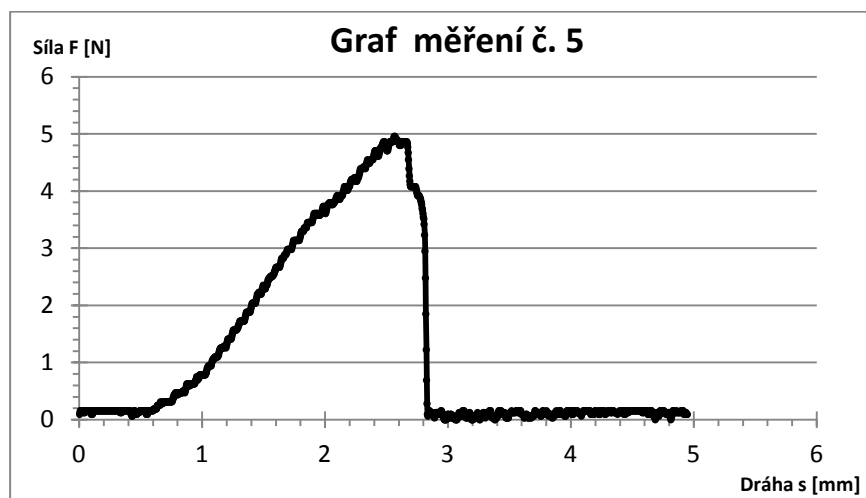
## Příloha C – Grafy průběhů trhání filmů s 2 hm. % MWNT-OH



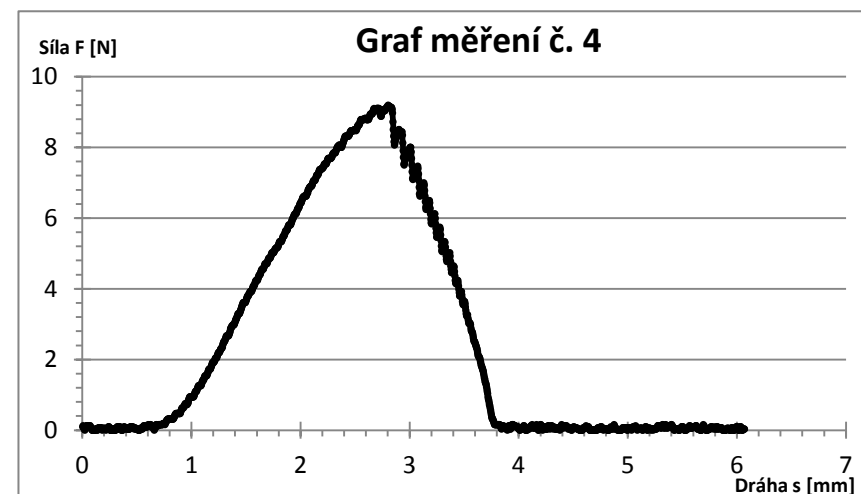
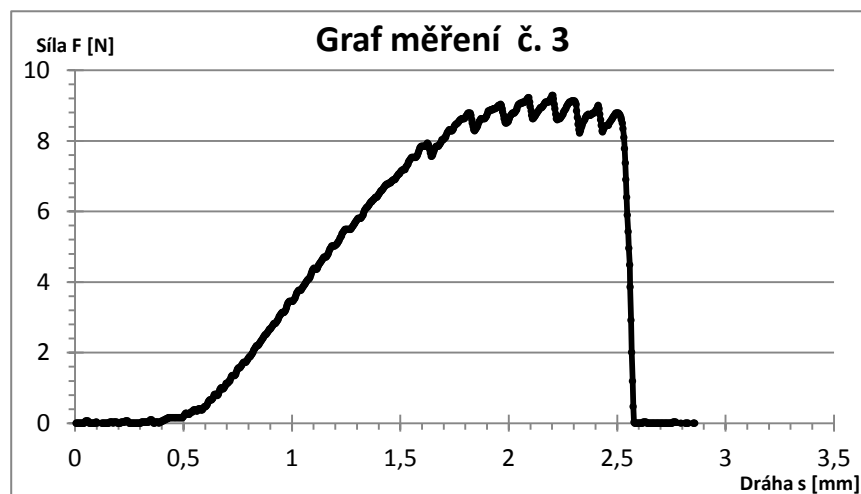
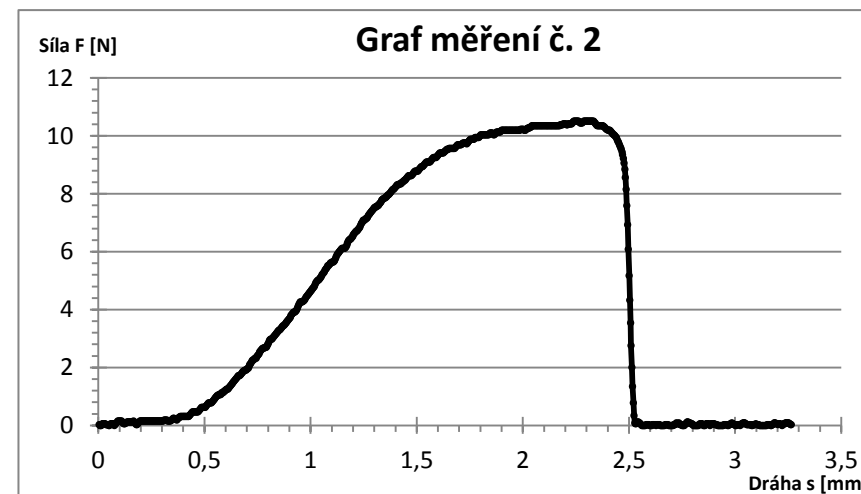
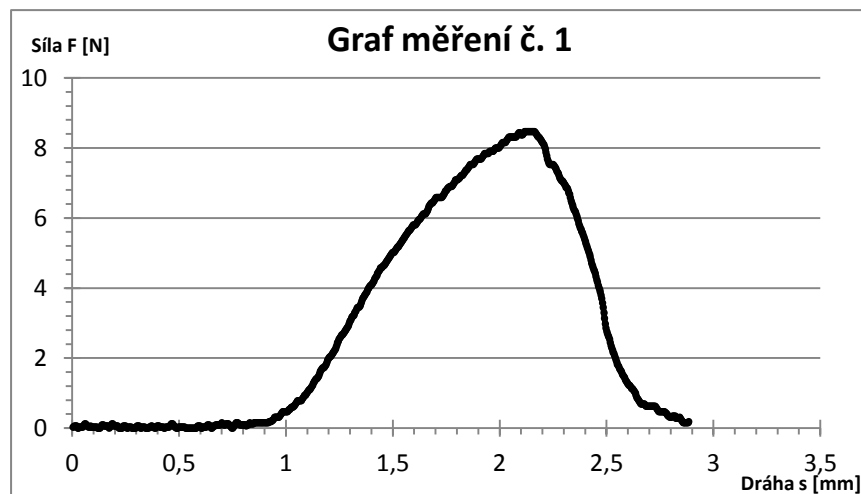


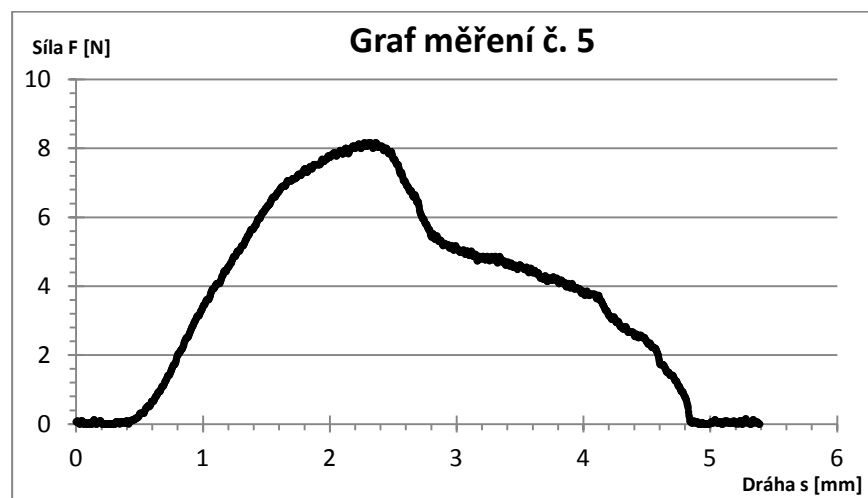
## Příloha D – Grafy průběhů trhání filmů s 3 hm. % MWNT-OH



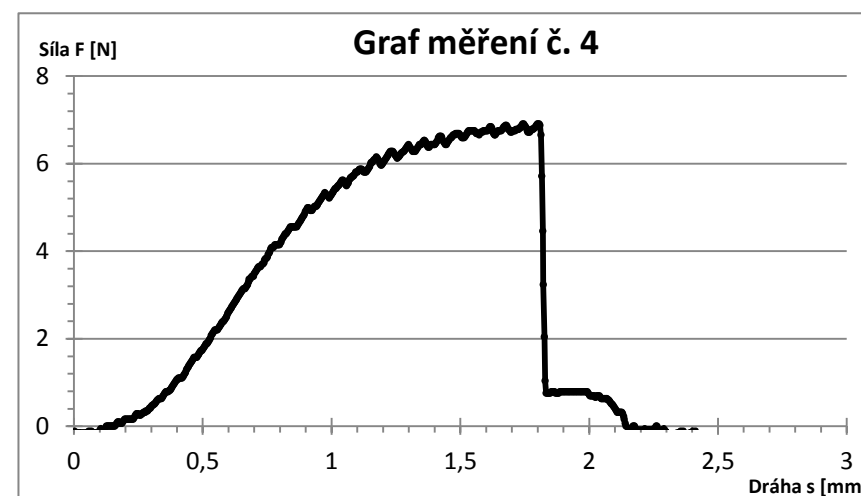
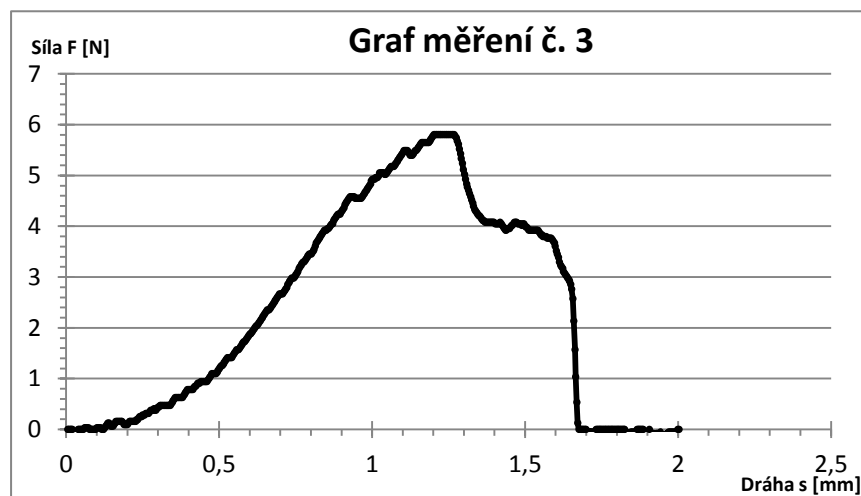
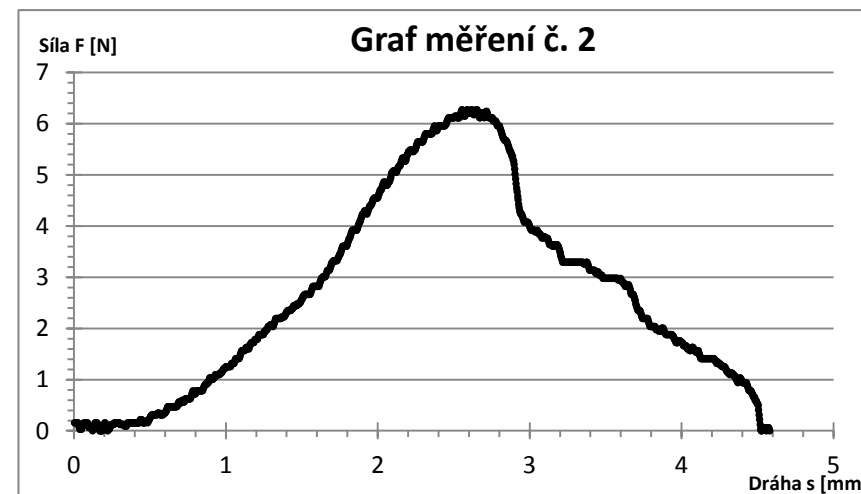
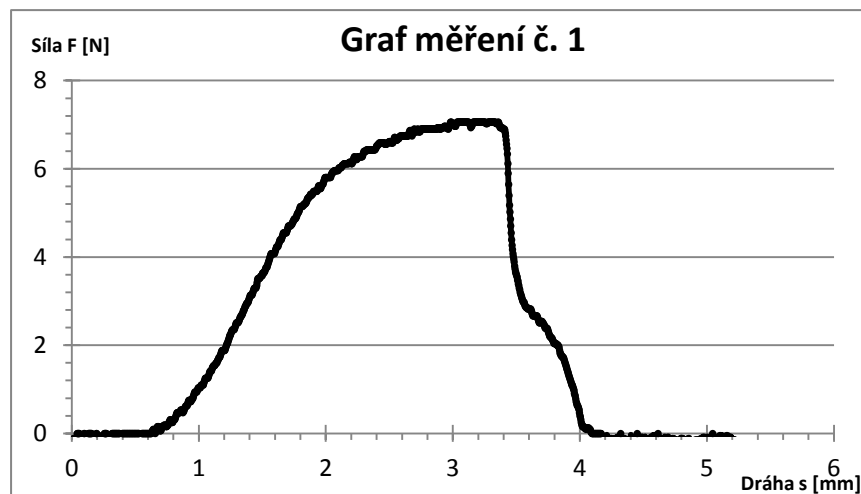


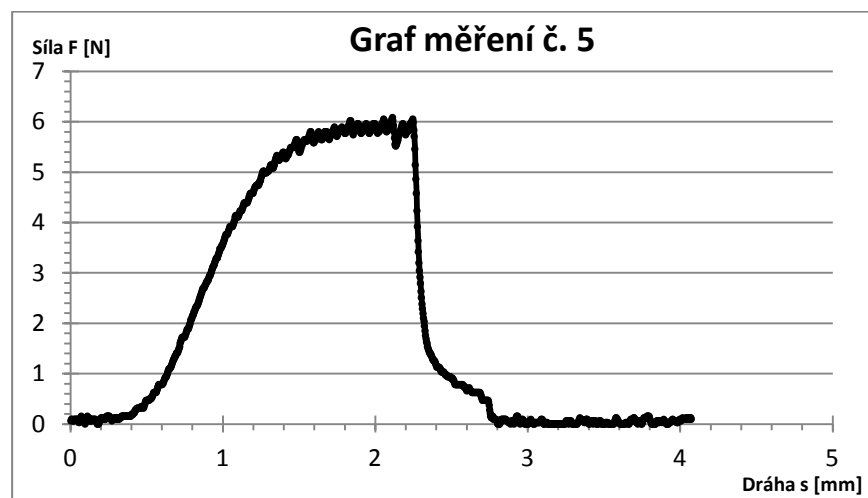
## Příloha E – Grafy průběhů trhání filmů s 1 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC





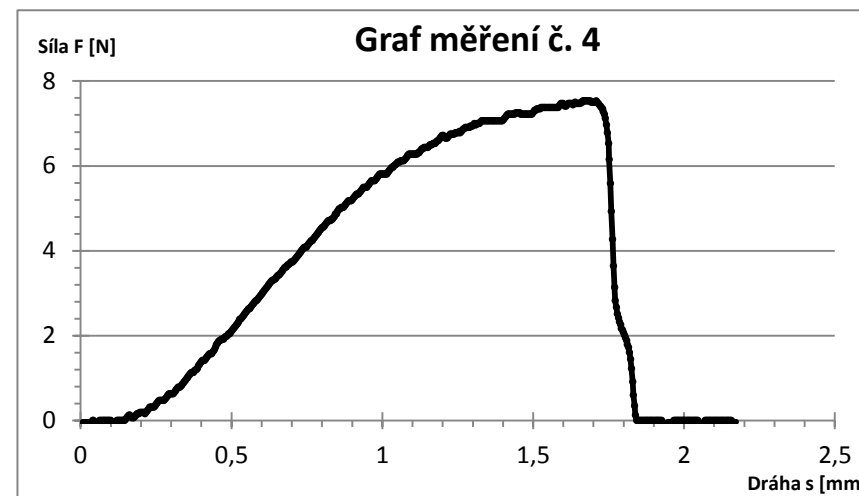
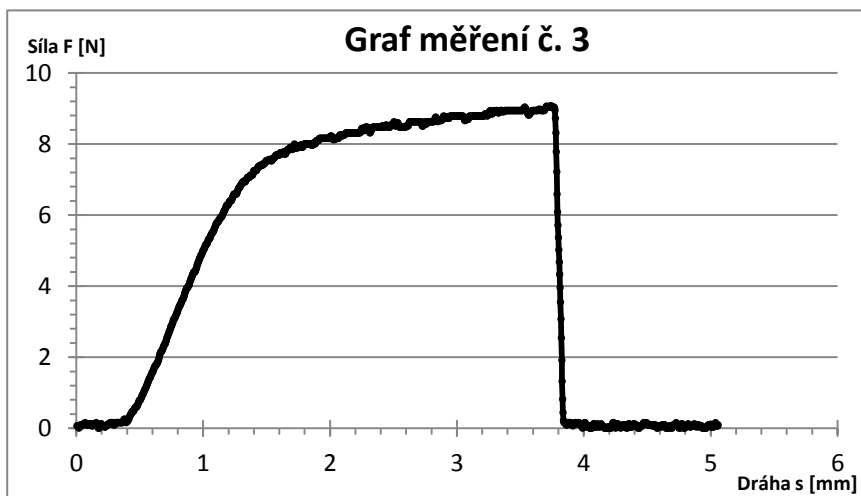
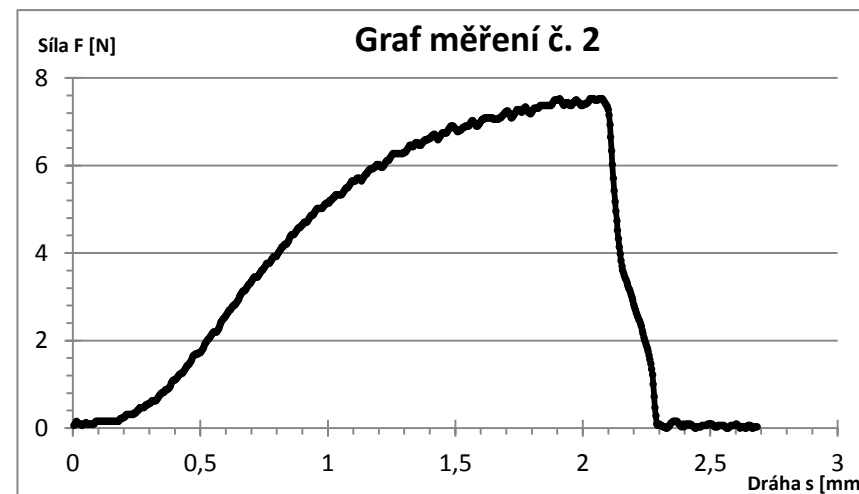
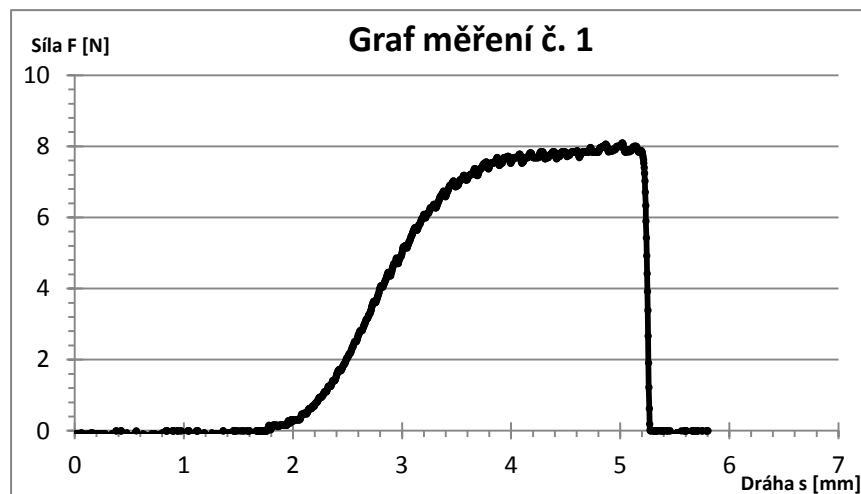
## Příloha F – Grafy průběhů trhání filmů s 2 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC

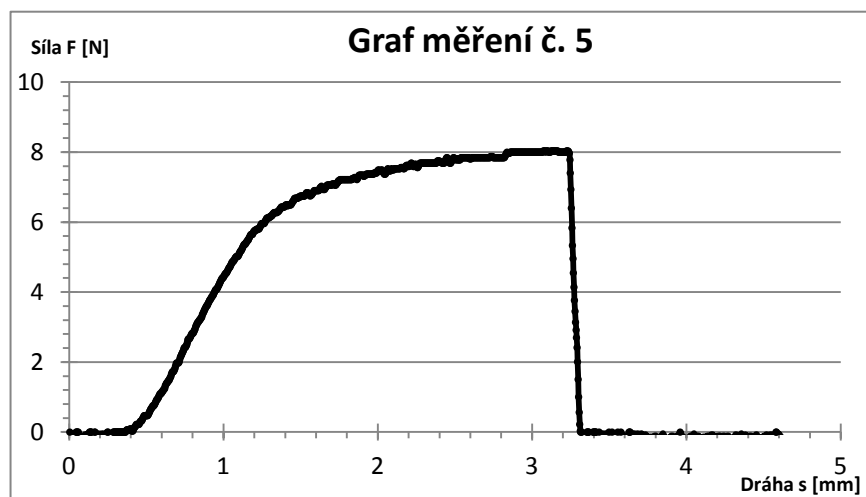






## Příloha G – Grafy průběhů trhání filmů s 3 hm. % nanotrubic disperze DW 55 MC





## Příloha H – Statistické zpracování pro jednotlivé zkoušené vzorky

Pro vyhodnocení dat byly počítány [31, 32]:

**Variační rozpětí  $R$**  je maximální hodnota  $x_{max}$  minus minimální hodnota  $x_{min}$ .

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (1)$$

**Aritmetický průměr  $\bar{x}$** , který udává součet všech naměřených hodnot  $x$  vydělený jejich počtem  $n$ .

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

**Směrodatná odchylka  $s$**  je definována jako druhá odmocnina z rozptylu.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

Předpokladem je, že hodnoty mají normální rozdělení podle Gaussovy křivky, pak lze data popsat pomocí směrodatné odchylky a aritmetického průměru. Vlastností normálního rozdělení je, že 68,2 % všech hodnot leží ve vzdálenosti jedné směrodatné odchylky, ve vzdálenosti dvou směrodatných odchylek leží 95,4 % hodnot [33].

V **Rozptylu** se sleduje rozložení kvadrátů odchylek od střední hodnoty.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (4)$$

**Střední kvadratická odchylka aritmetického průměru  $\bar{s}$**  vyjadřuje nejistotu, s jakou přesností je aritmetický průměr určen.

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

**Chyba  $\Delta x$**  vymezuje interval spolehlivosti kolem průměru.

$$\Delta x = t_{\alpha} \bar{s} \quad (6)$$

kde  $t_{\alpha}$  je tzv. Studentův koeficient.

*Hodnoty Studentova koeficientu pro 5 a 15 měření pro pravděpodobnost 95 %*

Počet měření	Hodnota Studentova koeficientu
5	2,78
15	2,14

**Interval spolehlivost  $I$**  lze určit na základě střední kvadratické odchylky. O tomto intervalu lze tvrdit, že hledaná střední hodnota v něm leží s předepsanou pravděpodobností.

$$I = (\bar{x} \pm \Delta x) \quad (7)$$

**Relativní chyba měření  $\delta x$**  se zavádí pro porovnání přesnosti měření.

$$\delta x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} * 100 \% \quad (8)$$

Pro všechny zpracované výsledky byla zvolena pravděpodobnost 95 % a podle počtu měření byly zvoleny hodnoty Studentova koeficientu.

*Tab. 1: Vyhodnocená data pro vzorky bez nanotrubic*

Aritmetický průměr síly F [N]	7,799
Maximální hodnota síly F [N]	9,35
Minimální hodnota síly F [N]	6,27
Variační rozpětí síly F [N]	3,080
Směrodatná odchylka síly F [N]	0,873
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,23
Rozptyl síly F [N]	0,763
Chyba síly F [N]	0,48
Relativní chyba síly F	6,20%
<b>F = (7,8 ± 0,5) N</b>	

*Tab. 2: Výsledky obsahu 1 % MWNT-OH*

Aritmetický průměr síly F [N]	7,022
Maximální hodnota síly F [N]	8,310
Minimální hodnota síly F [N]	6,120
Variační rozpětí síly F [N]	2,190
Směrodatná odchylka síly F [N]	1,010
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,45
Rozptyl síly F [N]	1,019
Chyba síly F [N]	1,16
Relativní chyba síly F	16,53%
<b>F = (7 ± 1) N</b>	

Tab. 3: Výsledky obsahu 2 % MWNT-OH

Aritmetický průměr síly F [N]	6,218
Maximální hodnota síly F [N]	6,900
Minimální hodnota síly F [N]	5,400
Variační rozpětí síly F [N]	1,500
Směrodatná odchylka síly F [N]	0,730
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,33
Rozptyl síly F [N]	0,534
Chyba síly F [N]	0,84
Relativní chyba síly F	13,50%
<b>F = (6,2 ± 0,8) N</b>	

Tab. 4: Výsledky obsahu 3 % MWNT-OH

Aritmetický průměr síly F [N]	5,636
Maximální hodnota síly F [N]	6,750
Minimální hodnota síly F [N]	4,890
Variační rozpětí síly F [N]	1,860
Směrodatná odchylka síly F [N]	0,763
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,34
Rozptyl síly F [N]	0,582
Chyba síly F [N]	0,88
Relativní chyba síly F	15,55%
<b>F = (5,6 ± 0,9) N</b>	

Tab. 5: Výsledky obsahu 1 % nanotrubic disperze DW 55 MC

Aritmetický průměr síly F [N]	9,050
Maximální hodnota síly F [N]	10,510
Minimální hodnota síly F [N]	8,160
Variační rozpětí síly F [N]	2,350
Směrodatná odchylka síly F [N]	0,918
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,41
Rozptyl síly F [N]	0,843
Chyba síly F [N]	1,06
Relativní chyba síly F	11,66%
<b>F = (9 ± 1) N</b>	

Tab. 6: Výsledky obsahu 2 % nanotrubic disperze DW 55 MC

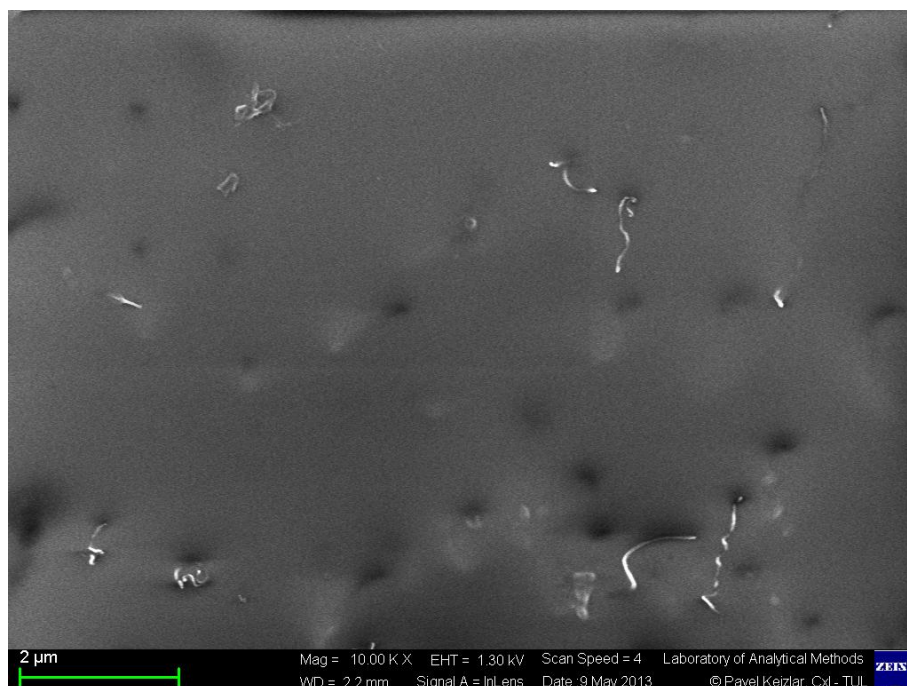
Aritmetický průměr síly F [N]	6,136
Maximální hodnota síly F [N]	7,060
Minimální hodnota síly F [N]	4,390
Variační rozpětí síly F [N]	2,670
Směrodatná odchylka síly F [N]	1,061
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,47
Rozptyl síly F [N]	1,125
Chyba síly F [N]	1,22
Relativní chyba síly F	19,87%
<b>F = (6 ± 1) N</b>	

Tab. 7: Výsledky obsahu 3 % nanotrubic disperze DW 55 MC

Aritmetický průměr síly F [N]	8,044
Maximální hodnota síly F [N]	9,070
Minimální hodnota síly F [N]	7,530
Variační rozpětí síly F [N]	1,540
Směrodatná odchylka síly F [N]	0,629
Střední odchylka aritmetického průměru F [N]	0,28
Rozptyl síly F [N]	0,395
Chyba síly F [N]	0,72
Relativní chyba síly F	8,99%
<b>F = (8,0 ± 0,7) N</b>	

## Příloha I – Snímky z elektronového mikroskopu

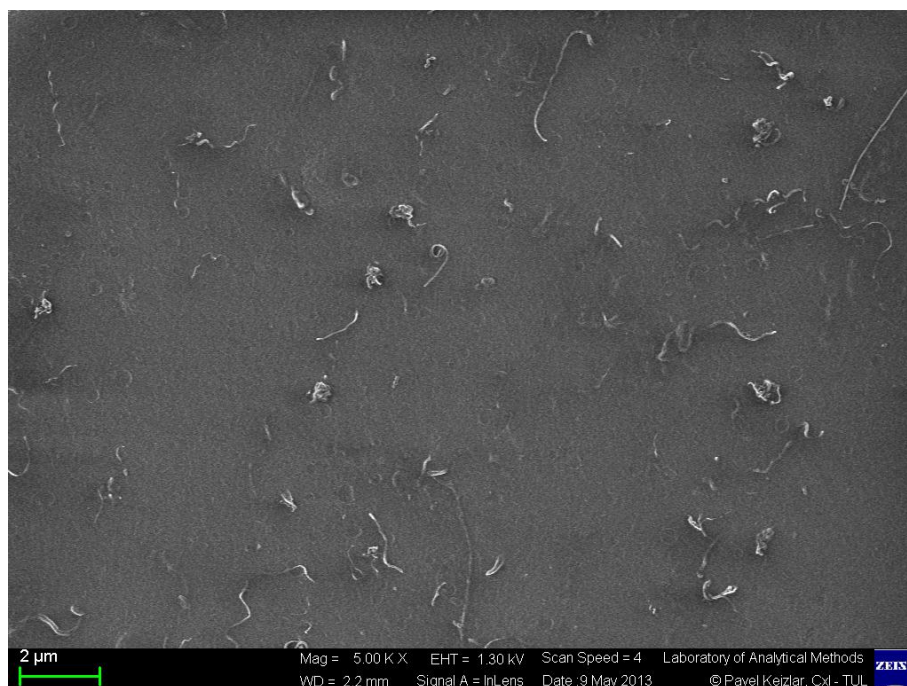
---



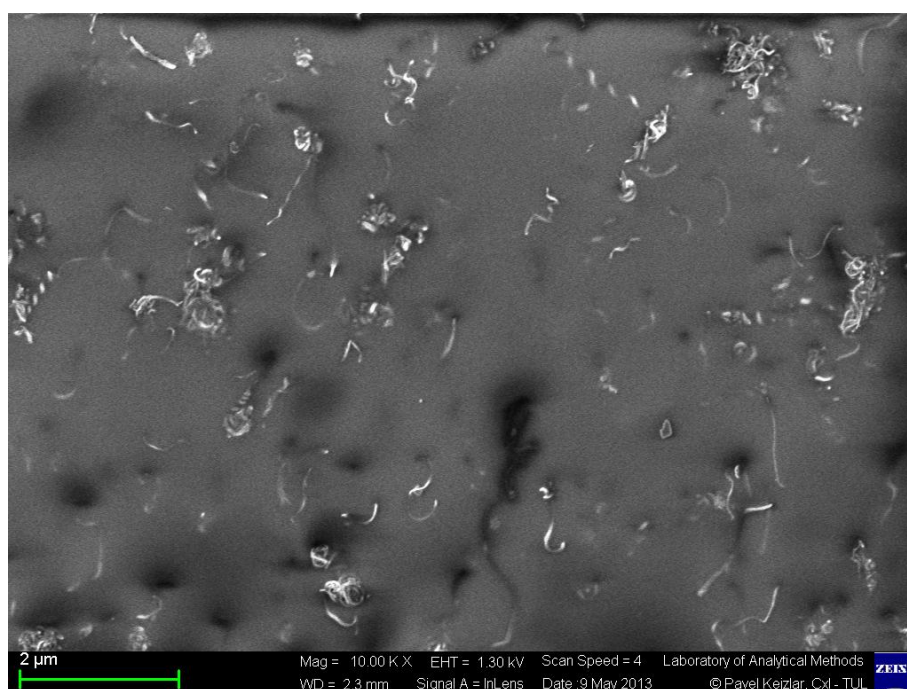
*Obr. 1: Vzorek s 1 % MWNT-OH*



*Obr. 2: Vzorek s 2 % MWNT-OH*

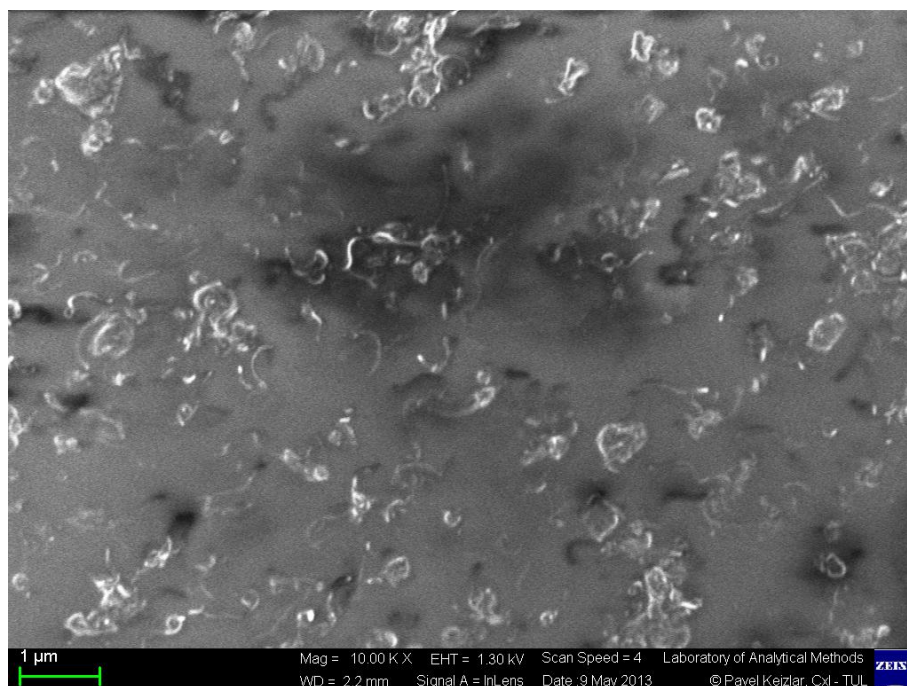


*Obr. 3: Vzorek s 3 % MWNT-OH*

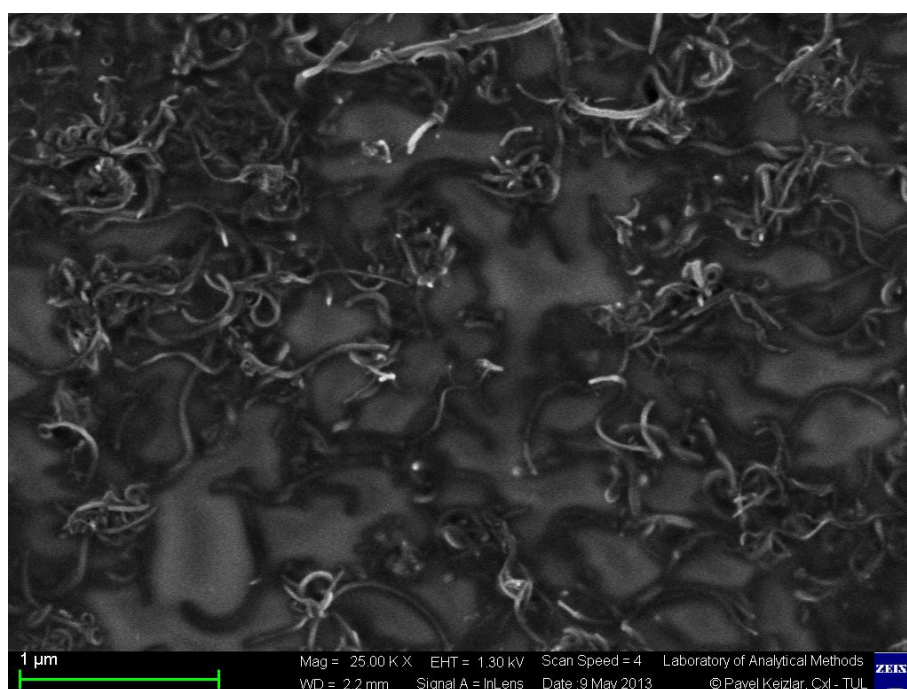


*Obr. 4: Vzorek s 1 % nanotrubic disperze DW 55 MC*





*Obr. 5: Vzorek s 2 % nanotrubic disperze DW 55 MC*



*Obr. 6: Vzorek se 3 % nanotrubic DW 55 MC*